

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



## **Análise e identificação da origem de contaminação dos recursos hídricos no concelho de Salvaterra de Magos**

Ana Catarina de Almeida Dias

**Mestrado em Geologia Aplicada**  
Especialização em Hidrogeologia

Trabalho de Projeto orientado por:  
Doutora Paula Galego Fernandes  
Doutora Ana Isabel A. Janeiro



*“We learn geology the morning after the earthquake”*

*“Nós aprendemos Geologia na manhã seguinte ao Terramoto”*

Ralph Waldo Emerson



## **Agradecimentos**

Aos meus pais, por me proporcionarem a oportunidade de estudar, por acreditarem em mim e nas minhas capacidades e sobretudo por nunca me terem deixado baixar os braços.

Aos meus avós, que insistentemente me lembravam o quanto seria importante terminar esta dissertação.

Ao meu irmão, por ser o meu exemplo académico e profissional.

Ao João, namorado e sobretudo amigo que me apoiou nos momentos em que a vontade se desvanecia.

À Professora Doutora Paula Fernandes, não só por todo o saber que me transmitiu desde a licenciatura mas também pela forma entusiasmante como aceitou ser minha orientadora.

À Doutora Ana Janeiro pelo apoio incondicional, pela força de vontade transmitida, pela palavra amiga na hora certa e sobretudo, por nunca me ter deixado desistir!

Ao Dr. Rodrigo Maia, pela sua disponibilidade e ajuda laboratorial.

Às Águas do Ribatejo que se prontificaram a fornecer todo o tipo de informação e que generosamente permitiram a recolha nos seus furos.

A todas as entidades privadas que permitiram a recolha de águas nas suas propriedades.

A todos aqueles, que directa ou indirectamente, contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

## Resumo

A água é um recurso natural que possui um valor económico, ambiental e social incalculável e imprescindível à sobrevivência do Homem e dos ecossistemas no nosso planeta. Foi considerado durante muito tempo como recurso infinito com base na abundância deste recurso natural na natureza. Calcula-se que a água doce corresponde apenas a 2% do volume total de água no planeta, sendo os aquíferos o segundo maior reservatório, representando cerca de 12% do total de água doce. Este recurso natural precioso é diariamente exposto em todo o mundo a vários tipos de contaminação, nomeadamente por nitratos.

O concelho de Salvaterra de Magos é conhecido pelos seus vastos campos de agricultura e pela sua diversa produção animal. A exposição constante desta região a fertilizantes e estrume animal, torna-a numa zona de alto risco no que diz respeito a contaminação dos recursos hídricos.

A presente dissertação pretende determinar as possíveis fontes de contaminação por nitrato. Numa primeira fase a análise química realizada permitirá uma caracterização das águas da região e depois numa fase mais detalhada, a análise isotópica. Após a aplicação de diversos métodos analíticos será expectável encontrar contaminação por nitratos com múltiplas origens.

É fundamental referir que quaisquer conclusões retiradas deste trabalho terão importância relativa. Uma abordagem mais detalhada e abrangente, aliado a uma monitorização prolongada permitiria resultados mais concretos e fiáveis.

**Palavras-chave:** Água subterrânea, Água superficial, Contaminação, Nitratos, Isótopos Estáveis  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , Salvaterra de Magos.



## Abstract

Water is a natural resource that has an economic value, environmental and social invaluable and indispensable to the survival of man and of the ecosystems on our planet. For a long time, water was considered as an infinite resource based on the abundance of this natural resource in nature. It is estimated that the fresh water amounts to only 2% of the total volume of water on the planet, and the aquifers the second largest reservoir, representing approximately 12% of total fresh water.

The municipality of Salvaterra de Magos is known for its vast fields of agriculture and by their different animal production. The constant exposure in this region to fertilizers and animal manure, makes it an area of high risk with regard to the contamination of water resources.

This dissertation seeks to determine the possible sources of contamination by nitrate. In a first phase the chemical analysis performed will allow a characterization of the waters of the region and then at a later stage in detail, the isotopic analysis of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  from nitrate, and  $\delta^{11}\text{B}$ . After the application of various analytical methods will be expected to find contamination by nitrates with multiple origins.

It is essential to mention that any conclusions drawn from this work will have relative importance. A more detailed approach and comprehensive, coupled with a prolonged monitoring would enable more concrete and reliable results.

**Keywords:** Groundwater, Surface water, Contamination, Nitrate, Stable Isotopes  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , Salvaterra de Magos.





## Índice

1.	Introdução .....	1
2.	Enquadramentos .....	2
2.1	Geográfico.....	2
2.2	Geológico .....	3
2.2.1	Estratigrafia e litologia .....	3
2.2.2	Tectónica .....	4
2.3	Hidrológico .....	4
2.3.1	Características Gerais .....	5
2.3.2	Parâmetros Hidráulicos e Produtividade .....	6
2.3.3	Análise espaço-temporal da Piezometria .....	6
3	Clima .....	7
3.1	Caracterização geral .....	7
3.2	Caracterização específica .....	8
3.3	Balanço Hídrico .....	8
4	A Água .....	9
4.1	Legislação e qualidade da água .....	11
5.	Isótopos ambientais e o seu comportamento no Ciclo Hidrológico .....	12
5.1	Notação Delta ( $\delta$ ) .....	13
5.2	Fraccionamento isotópico .....	13
5.3	Análise isotópica de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ .....	15
5.4	Recta das águas meteóricas .....	17
5.5	Ciclo Hidrológico.....	20
5.6	Composição isotópica das águas subterrâneas .....	22
5.7	Azoto e a sua Variabilidade na Natureza .....	22
5.7.1	Processos de Fraccionamento Isotópico do Azoto .....	24
5.7.2	Ciclo do Azoto .....	25
5.7.3	Contaminação por nitratos e suas consequências.....	26
5.8	Análise isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ da molécula do nitrato.....	28
5.9	Boro.....	30
6	Breves fundamentos teóricos dos métodos de análise aplicados e dos parâmetros físico-químicos obtidos .....	31
6.1	Mineralização.....	31
6.2	pH.....	32

6.3	Temperatura .....	32
6.4	Dureza .....	32
6.5	Alcalinidade .....	33
6.6	Condutividade eléctrica.....	34
6.7	CO <sub>2</sub> livre.....	35
6.8	Bicarbonato .....	35
6.9	Aniões (Cromatografia Iónica).....	36
6.10	Catiões (Espectrometria de Absorção Atómica) .....	37
7	Metodologia de trabalho.....	38
7.1	Amostragem .....	38
7.2	Análise Química.....	40
7.3	Análises isotópicas .....	41
8	Resultados e discussão .....	41
8.1	Parâmetros Físico-Químicos e Espécies Dissolvidas .....	41
8.1.1	pH.....	42
8.1.2	Temperatura .....	44
8.1.3	Condutividade eléctrica.....	46
8.1.4	Dureza .....	49
8.1.5	Alcalinidade .....	52
8.1.6	CO <sub>2</sub> livre.....	54
8.1.7	Bicarbonato .....	57
8.1.8	Aniões .....	58
8.1.9	Catiões .....	64
8.2	Análise Isotópica .....	71
8.2.1	Isótopos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ .....	71
8.2.2	Recta Meteórica.....	74
8.2.3	Variação dos valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em função da altitude .....	75
8.2.4	Isótopo $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da molécula de nitrato .....	77
8.2.5	Boro.....	78
9	Conclusões .....	85
10	Referências Bibliográficas .....	87

## Índice de Equações

Equação 1 Notação Delta .....	13
Equação 2 Fracionamento Isotópico.....	14
Equação 3 Factor de Fracionamento Isotópico.....	14
Equação 4 factor Fracionamento Isotópico de $^{18}\text{O}$ .....	15
Equação 5 Factor Fracionamento Isotópico de $^2\text{H}$ .....	15
Equação 6 Equação da Recta Global de Águas Meteóricas (GMWL).....	19
Equação 7 Lei de Beer.....	37
Equação 8 Equação da Recta das Águas Meteóricas Global (GMWL). ....	74
Equação 9 Recta Meteórica de Portugal Continental (RMP).....	74
Equação 10 Recta das Águas de Salvaterra de Magos (RASM). ....	75

## Índice de Tabelas

Tabela 1 Parâmetros considerados na legislação da água para consumo-humano.....	12
Tabela 2 Localização dos pontos de amostragem, suas respectivas categorias (águas de abastecimento público (A.P), particular e ribeiras) e observações de campo. ....	39
Tabela 3 Parâmetros medidos <i>in situ</i> das amostras subterrâneas. ....	42
Tabela 4 Parâmetros medidos <i>in situ</i> para as amostras superficiais. ....	42
Tabela 5 Classificação das amostras subterrâneas, relativamente ao pH. ....	43
Tabela 6 Classificação das amostras superficiais, relativamente ao pH.....	43
Tabela 7 Classificação da Temperatura °C (Herculano de Carvalho <i>et al.</i> 1961).....	45
Tabela 8 Classificação da temperatura das amostras subterrâneas.....	45
Tabela 9 Classificação da temperatura das amostras superficiais. ....	45
Tabela 10 Classificação da água com base na Condutividade Eléctrica (Villas, M. 2013). ....	46
Tabela 11 Classificação das amostras subterrâneas com base na CE.....	46
Tabela 12 Classificação das amostras superficiais com base na CE. ....	47
Tabela 13 Classificação das águas com base na dureza total de acordo com Heras (1976). ....	49
Tabela 14 Classificação das amostras relativamente à dureza total, de acordo com Heras (1976). ....	50
Tabela 15 Capacidade tampão (Serviço Geológico Americano). ....	52
Tabela 16 Alcalinidade das amostras. ....	52
Tabela 17 Valor de CO <sub>2</sub> das amostras de água analisadas. ....	55
Tabela 18 Relação entre pH e CO <sub>2</sub> livre.....	56
Tabela 19 Ião bicarbonato nas amostras das águas analisadas. ....	57
Tabela 20 Valores dos aniões das amostras.....	58
Tabela 21 Valores dos catiões das amostras das águas analisadas.....	65
Tabela 22 Matriz de correlação de todos os parâmetros químicos analisados. ....	70
Tabela 23 Resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das amostras recolhidas.....	71
Tabela 24 Valores de $\delta^{15}\text{N}$ do ião nitrato nas amostras com valor $\text{NO}_3^- > 30 \text{ mg/L}$ .....	77
Tabela 25 Fontes antropogénicas divulgadas por Lawrence Livermore National Laboratory .....	79
Tabela 26 Compilação dos valores da Figura 51 para uma melhor compreensão dos intervalos. ....	80

## Índice de Tabelas

Figura. 1 Localização geográfica da área em estudo, Concelho de Salvaterra de Magos .....	2
Figura. 2 e 2.1 Corte geológico entre a Caparica e a Chamusca e Mapa geológico. ....	3
Figura. 3 Variação natural dos isótopos de oxigénio relativamente a SMOW (A. I. Janeiro, 2008). ....	16
Figura. 4 Variação natural dos isótopos de oxigénio relativamente a SMOW (A. I. Janeiro, 2008). ....	16
Figura. 5 Fraccionamento Isotópico da água – Ciclo Hidrológico.....	18
Figura. 6 Representação da GMWL (adaptado de Craig, 1997). ....	19
Figura. 7 Projecção esquemática $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com ilustração da variação da composição isotópica (adaptado de Payne, 1983). ....	20
Figura. 8 Ilustração do ciclo hidrológico (adaptado de Art4Agriculture.com, 14/02/2016). ....	20
Figura. 9 Fracionamento isotópico do H e O (Kendall, 1998). ....	22
Figura. 10 Modelo do fraccionamento do azoto nas plantas e do fraccionamento dos isótopos de azoto presente no colagénio entre diferentes níveis tróficos (figura adaptada, A. I. Janeiro, 2008). ....	23
Figura. 11 Esquema das gamas típicas de valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ de nitrato com diferentes origens (Kendall, 1998).....	24
Figura. 12 Esquema do ciclo do azoto (adaptado de infopedia.pt, 14/02/2016). ....	25
Figura. 13 Concentração média anual de nitrato (National River Basin Districts, EU-27 and EFTA, 2009) .....	27
Figura. 14 Principais componentes de um cromatógrafo iónico. ....	36
Figura. 15 Esquema do processo de espectrometria de absorção atómica (retirado de <a href="http://www.ocw.upc.edu">www.ocw.upc.edu</a> ).....	38
Figura. 16 Mapa do concelho de Salvaterra de Magos com a distribuição das amostras segundo o tipo de ponto de água. ....	40
Figura. 17 Representação gráfica dos valores de pH das amostras das águas recolhidas. ....	43
Figura. 18 Representação da frequência das amostras por valores de pH.....	44
Figura. 19 Condutividade eléctrica das amostras. ....	47
Figura. 20 Distribuição espacial da condutividade eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	48
Figura. 21 Correlação entre condutividade eléctrica e o pH das amostras de água analisadas. ..	48
Figura. 22 Dureza total das amostras .....	50
Figura. 23 Representação percentual da dureza das amostras.....	51
Figura. 24 Correlação entre dureza total e condutividade eléctrica das amostras. ....	51
Figura. 25 Valores de alcalinidade para as amostras recolhidas. ....	53
Figura. 26 Valores da Alcalinidade com a localização das amostras.....	53
Figura. 27 Correlação entre alcalinidade e condutividade eléctrica das amostras. ....	54
Figura. 28 Dióxido de carbono livre nas amostras de água analisadas. ....	55
Figura. 29 Distribuição espacial das concentrações de $\text{CO}_2$ livre nas amostras.....	56
Figura. 30 Ião bicarbonato presente nas amostras de água analisadas. ....	58
Figura. 31 Histogramas representativos dos concentrações dos aniões das amostras.....	60
Figura. 32 Concentração do ião bicarbonato de acordo com a localização das amostras. ....	61
Figura. 33 Concentração do ião cloreto de acordo com a localização das amostras.....	62
Figura. 34 Concentração do ião nitrito de acordo com a localização das amostras. ....	63

Figura. 35 Concentração do ião nitrato de acordo com a localização das amostras.....	63
Figura. 36 Amostras com valores de nitrato.....	64
Figura. 37 Histogramas representativos das concentrações dos catiões das amostras. ....	66
Figura. 38 Concentração do ião de sódio acordo com a localização das amostras. ....	67
Figura. 39 Concentração do ião de cálcio de acordo com a localização das amostras.....	68
Figura. 40 Concentração do ião de magnésio acordo com a localização das amostras.....	68
Figura. 41 Concentração do ião de potássio acordo com a localização das amostras.....	69
Figura. 43 Distribuição dos valores obtidos na análise de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das amostras de água analisadas, com destaque do ponto cujos valores isotópicos são mais positivos. ....	72
Figura. 44 Traçado da recta das águas analisadas, Recta das Águas de Salvaterra de Magos (RASM), comparativamente com a GMWL e RMP.....	74
Figura. 45 Representação gráfica dos valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água analisadas, em função da altitude. ....	76
Figura. 46 Representação gráfica dos valores isotópicos de $\delta^2\text{H}$ das amostras de água analisadas, em função da altitude. ....	76
Figura. 47 Representação gráfica de $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ do ião nitrato para as amostras de água colhidas. ....	78
Figura. 48 Valores de $\delta^{11}\text{B}$ das amostras.....	79
Figura. 49 Esquema proposto por D. Widory (2004) para a origem dos valores de $\delta^{11}\text{B}$ . ....	80
Figura. 50 Concentração do isótopo $\delta^{11}\text{B}$ com a localização das amostras das águas analisadas. ....	81
Figura. 51 Modelo da possível ocorrência de águas subterrâneas e localização das amostras CRB1 Glória e Sr. Cipriano. ....	83





## 1. Introdução

A contaminação por nitratos das águas subterrâneas é uma preocupação crescente para a água potável em Portugal Continental. As instituições reguladoras podem desenvolver estratégias de gestão mais eficazes quando são bem compreendidas as fontes de nitrato. É comum usar-se  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  como marcadores da origem e destino da contaminação (Kendall e Aravena, 2000) por nitratos, embora, em certos casos, esta metodologia se mostre insuficiente pela sobreposição de valores de razões isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  de diferentes fontes de contaminação, sendo necessário recorrer á determinação analítica de um outro neste caso específico, á razão isotópica do elemento Boro,  $\delta^{11}\text{B}$ . o conjunto das razões isotópicas destes três elementos permitem conhecer de forma mais correcta a origem da contaminação por nitratos visto que a sua análise isotópica permitirá identificar, no caso de a origem ser o estrume, qual o grupo animal responsável pela contaminação (Aravena *et al*, 1993).

O concelho de Salvaterra de Magos é uma área com um grande desenvolvimento agrícola e com diversas indústrias ligadas à criação de gado. Este tipo de actividade aliada a uma geologia caracterizada sobretudo por camadas porosas, faz do concelho de Salvaterra de Magos uma zona bastante vulnerável a contaminações por nitratos. O facto do abastecimento público neste concelho ser feito através de captações subterrâneas, uma potencial contaminação pode, eventualmente, tornar-se num problema grave de saúde pública. O mesmo se passa com os furos de captação de água subterrânea que não estejam associados ao abastecimento público, que visam sustentar sistemas de rega e/ou apoiar indústrias de extracção de areias.

Neste trabalho o objectivo foi o de identificar possíveis fontes de contaminação de águas subterrâneas e superficiais, por nitratos.

O principal objectivo deste estudo foca-se na identificação de potenciais contaminações por nitratos nos recursos hídricos do concelho de Salvaterra de Magos, bem como a sua caracterização hidrogeológica. Na área abrangida foram seleccionados 4 pontos superficiais (ribeiras), 4 furos particulares e 10 pontos destinados ao abastecimento público. Após a colheita procedeu-se à caracterização química e isotópica das amostras a partir das quais se pretende obter uma avaliação acerca da qualidade da água e inferir sobre a existência de possíveis fontes de contaminação.

## 2. Enquadramentos

### 2.1 Geográfico

A área em estudo foca-se no concelho de Salvaterra de Magos no distrito de Santarém. A campanha de amostragem realizada abrangeu as seis freguesias do concelho (Muge, Granho, Salvaterra de Magos, Marinhais, Glória do Ribatejo e Foros de Salvaterra) de forma a ter uma caracterização do concelho o mais abrangente possível.

A selecção desta zona teve por base as actividades económicas mais desenvolvidas no concelho de Salvaterra de Magos, nomeadamente, a agricultura, a criação de gado e a extracção de areias. Todas as actividades podem ter implicações graves no que diz respeito à qualidade da água subterrânea e superficial.

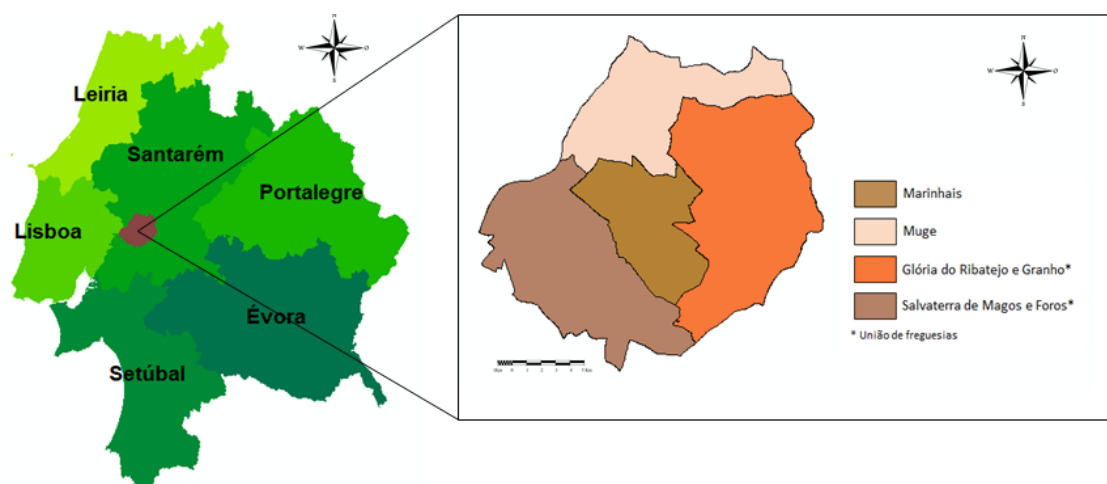


Figura. 1 Localização geográfica da área em estudo, Concelho de Salvaterra de Magos

## 2.2 Geológico

### 2.2.1 Estratigrafia e litologia

A Bacia Terciária do Tejo-Sado assume-se como uma depressão alongada na direcção NE-SW, cujas fronteiras a W e N são constituídas pelas formações mesozóicas da orla ocidental, a NE e E pelo substrato Hercínio e a S pelo Atlântico na península de Setúbal.

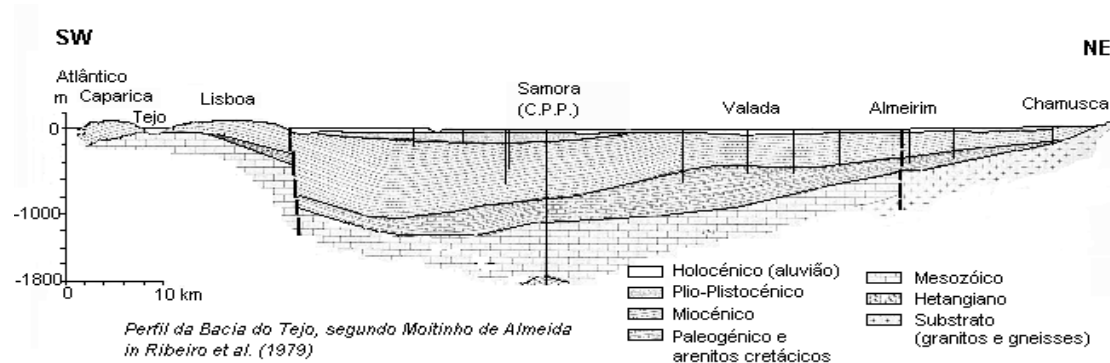


Figura. 2 Corte geológico entre a Caparica e a Chamusca.

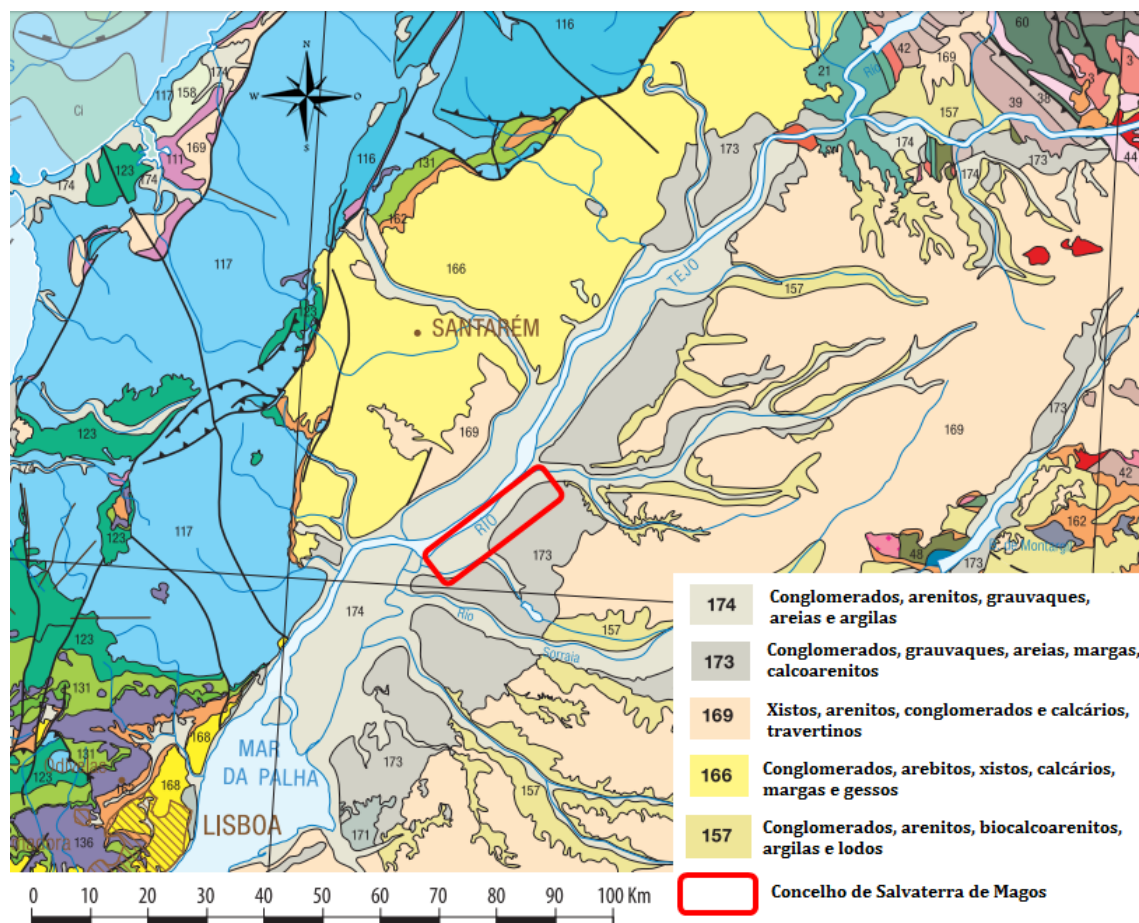


Figura. 2.1 Mapa geológico da região, com a delimitação da zona de estudo (Concelho de Salvaterra de Magos)

O enchimento é constituído essencialmente por séries detríticas continentais de idade paleo-neogénica.

O paleogénico (Grés de Monsanto) é formado por arcoses, depósitos conglomeráticos, arenitos arcóscicos e argilitos, e calcários margosos. O Grés de Monsanto surge em afloramentos que se dispõem ao longo do bordo norte e ocidental do sistema.

Pertencente ao Miocénico existe a formação dos Arenitos de Ota compostos por arenitos de origem continental, mais ou menos arcóscicos, argilas e poderá existir pequenas lenticulas de calhaus. Observam-se variações verticais e laterais de fácies significativas. Esta formação apresenta uma espessura entre 200 a 500 m (Barbosa, 1995), dado este ser apoiado por furos conhecidos que cortam mais de 360 m da formação, como é exemplo o Cartaxo.

A formação Calcários de Almoester compõe-se em calcários mais ou menos compactos, calcários margosos e margas com repetidas intercalações de argilas. Pode-se também verificar alguns leitos arenosos e raras lenticulas de calhaus. A formação varia de espessura, sendo mais estreita na região de Vila Nova da Rainha e mais espessa na região de Tomar.

É possível encontrar em certos locais depósitos Pliocénicos de origem continental a cobrir quer os Calcários de Almoester como os Arenitos de Ota.

### **2.2.2 Tectónica**

A estrutura da bacia é bastante simples, apresentando as formações de preenchimento sempre sub-horizontais e os bordos a coincidir com falhas normais, activas durante a subsidência da bacia. A situação mais complexa ocorre no bordo noroeste, onde os terrenos mesozóicos cavalgam o terciário (Ribeiro *et al.*, 1979). Em Vila Franca de Xira, o Jurássico superior está separado da planície aluvial do Tejo por uma escarpa de falha com orientação NE-SW, formando um degrau com cerca de duzentos metros. No que diz respeito à geologia estrutural destaca-se uma estrutura em “*graben*” com direcção N-S, entre Alcochete e Setúbal, com largura média de 2 km e associada à presença de uma estrutura diapírica profunda na área de Pinhal Novo. Esta estrutura prolonga-se de Alcochete para Benavente com orientação paralela ao actual leito do rio Tejo. A zona vestibular do vale do Tejo é caracterizada por uma actividade sísmica importante relacionada por estruturas profundas de que se destaca a falha do Tejo. A sua orientação provável é N30E e o facto de se encontrar coberta pelas aluviões e outros depósitos recentes, é ainda mal conhecida (Cabral, 1995).

## **2.3 Hidrológico**

Os pontos que a seguir se descrevem, foram suportados pela publicação “Definição, Caracterização e Cartografia dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental” (INAG E

FCUL, 1997) por se tratar da fonte mais completa que se encontra disponível até à redacção desta tese.

### **2.3.1 Características Gerais**

Este sistema aquífero, Margem Direita do Tejo, abrange uma área estimada em 1629 km<sup>2</sup> que juntamente com o sistema da Margem Esquerda e as aluviões do Tejo formam a grande unidade hidrogeológica do Tejo, cujo suporte são os sedimentos que preenchem a bacia terminal do Tejo-Sado.

Existem dados como artesianismo repuxante em muitas regiões do vale do Tejo (antes da entrada em exploração mais ou menos intensiva destes sistemas) que suportam a ideia de que as aluviões do Tejo, incluindo a zona do estuário, são áreas de descarga dos sistemas aquíferos subjacentes, margem direita e esquerda. Sendo o rio Tejo o eixo drenante principal da bacia é provável que este constitua uma divisória hidráulica, justificando assim a separação entre sistemas aquífero da margem direita e margem esquerda. Esta separação é ainda apoiada pelo facto de existir um importante acidente tectónico denominado de falha do Tejo e se constatar diferenças nos ambientes de sedimentação em parte resultantes da presença deste mesmo acidente.

O sistema é constituído por um aquífero carbonatado e por outro mais profundo instalado em rochas detríticas, estando o primeiro ausente em algumas regiões (sobretudo nos bordos NW e SW). Ambos os aquíferos são predominantemente confinados ou semiconfinados.

Os calcários, apesar de se apresentarem localmente carsificados, este tipo de alteração é pouco desenvolvida.

A alimentação dos sistemas aquíferos é feita através de recarga directa da precipitação e por drenância a partir de cursos de águas superficiais.

A possibilidade da alimentação ser igualmente feita por recarga profunda a partir dos calcários jurássicos do Maciço Calcário Estremenho é apoiada por alguns autores no entanto, mesmo existindo de facto essa recarga esta será pouco significativa devido à existência de formações com permeabilidade baixa na base do Terciário, conhecidos como Grés de Monsanto do Paleogénico.

Ainda que o sistema aquífero estabeleça uma unidade hidrogeológica bem definida, observam-se algumas variações nas suas características, designadamente uma diminuição da permeabilidade para norte de Santarém e próximo do limite oeste. Estas variações verificam-se tanto de norte para sul, como de oeste para leste.

### **2.3.2 Parâmetros Hidráulicos e Produtividade**

Para os Calcários de Almoester, a transmissividade estimada com base em 34 caudais específicos estabelece-se entre 0,1 e 1200 m<sup>2</sup>/dia, sendo mais frequente entre 10 a 130 m<sup>2</sup>/dia. No que diz respeito aos Arenitos de Ota, a transmissividade estimada a partir de 168 caudais específicos situa-se entre 1 a 4100 m<sup>2</sup>/dia, sendo os valores mais comuns entre 20 e 160 m<sup>2</sup>/dia.

### **2.3.3 Análise espaço-temporal da Piezometria**

Não existe até à data nenhum conjunto significativo de medidas de nível que permita esboçar um mapa piezométrico deste sistema. Os dados existentes referem-se a épocas diferentes e a camadas aquíferas também distintas.

Apesar das poucas conclusões que se conseguem obter das observações feitas, estas confirmam o conceito que se supunha: níveis mais elevados perto do limite com o Maciço Calcário Estremenho, decrescendo no sentido do Tejo, indicando por isso um escoamento dirigido para este rio.

## **3 Clima**

### **3.1 Caracterização geral**

Toda a informação seguinte que se destina à caracterização geral da região do Ribatejo foi disponibilizada pela Câmara Municipal de Alpiarça – Delegação de Alpiarça do Ministério da Agricultura.

Esta zona do Ribatejo apresenta um relevo pouco acentuado e até nulo em muitas partes, e é abrigada a Oeste ao longo de toda a sua extensão pelas serras de Aire, Candeeiros, Montejunto e Sintra. Pode-se então considerar que o Ribatejo é uma unidade climática regional relativamente uniforme. A existência desta barreira, que se opõe aos ventos de Oeste, aliada à baixa cota das terras ribatejanas contribui para que a queda pluviométrica nesta região tenha um valor apreciavelmente mais baixo do que teria normalmente a esta latitude e nas condições de relativa proximidade do oceano em que se encontra. No entanto, esse valor não é tão baixo como seria se o Vale do Tejo não fosse amplamente aberto à penetração dos ventos marítimos do sudoeste, ventos estes chuvosos por excelência nas nossas condições geográficas. A constante evaporação que ocorre à superfície das águas dos rios e afluentes e que banham esta região contribuem para um grau de humidade relativa bastante alto, em especial no Verão. Este tipo de ocorrência permite que estas terras apresentem uma resistência apreciável no que diz respeito à secura, apesar do calor intenso que muitas vezes se sente.

Os meses mais quentes são Julho, Agosto e Setembro, com temperaturas absolutas diárias que chegam a atingir os 45 °C. Nos meses referidos, as máximas e mínimas médias diárias são respectivamente da ordem dos 31 °C e 15 °C. as temperaturas mais baixas são atingidas nos meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro, com médias diárias de cerca de 10 °C, podendo no entanto de forma esporádica atingir os -3 °C. As amplitudes térmicas não são, em geral, muito elevadas: 10 °C/23 °C. A precipitação com valores mais elevados ocorre nos meses de Novembro e Março, com precipitação média de cerca de 66 % do anual. Em contrapartida os meses mais secos são Julho e Agosto. O número de dias de insolação é elevado, com maior percentagem de Maio a Setembro e menor de Novembro a Março. Os ventos dominantes são os de Noroeste. Durante o inverno predominam os ventos de sudoeste e de sudeste. De uma forma sucinta, esta região caracteriza-se do ponto de vista climático como sendo temperada húmida, verificando-se que os concelhos de confluência com o Alentejo são mais secos e quentes e os do norte do distrito são mais húmidos.

### **3.2 Caracterização específica**

Segue-se uma caracterização climática focada no ano em que decorreu a campanha de amostragem deste trabalho. Os dados apresentados foram retirados da página oficial do Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

O Inverno de 2012-2013 em Portugal Continental caracterizou-se por valores médios no que diz respeito à precipitação e inferiores ao normal relativamente à temperatura média. Dos três meses (Dezembro, Janeiro e Fevereiro), Fevereiro foi o que registou a temperatura mais baixa e com o maior desvio ( $-0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) em relação à média. Classificou-se o valor médio da quantidade de precipitação (329,4 mm) no trimestre Dezembro-Fevereiro no Continente como ligeiramente inferior ao valor normal em cerca de 7 %, quantificando este inverno como normal a seco em todo o território. Foi no entanto na primavera que se verificou as maiores anomalias. A primavera de 2013 em Portugal Continental foi caracterizada por valores médios da quantidade de precipitação superiores ao normal e por valores médios da temperatura média do ar inferiores. Na temperatura também se verificou ao longo do trimestre Março-Maio uma descida do valor médio em  $0,43\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tendo sido atingida a temperatura média de  $13,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Depois de 20 anos consecutivos (1994-2012) com valores superiores ao valor médio, a primavera de 2013 é a mais fria desde 1993. O trimestre de Março-Maio no Continente apresentou de valor médio da quantidade de precipitação 318,9 mm, muito superior ao valor normal (+107,5 mm), tornando-se o 3º mais elevado desde 1972. Foi o segundo Março mais chuvoso em Portugal Continental nos últimos 50 anos e o sétimo desde 1931. Classifica-se esta primavera como sendo extremamente chuvosa em todo o território.

É importante classificar o clima do inverno/primavera do ano decorrente deste trabalho, sobretudo no que diz respeito à precipitação pois este parâmetro influencia directamente o caudal e a qualidade de um corpo de água. No meio rural, como é o caso do concelho abrangido neste estudo, é difícil correlacionar directamente a precipitação e a qualidade da água porque diferentes intensidades de precipitação estabelecem diversos níveis de impactos no solo, dando origem a processos erosivos de variados graus. Entre outros factores, o uso e a ocupação do solo e a humidade do mesmo, influenciam directamente a taxa de escoamento superficial que irá por sua vez desencadear processos erosivos que aumentam a turbidez, a cor e o teor de matéria orgânica nas águas.

### **3.3 Balanço Hídrico**

Tal como já foi referido, o sistema é alimentado através de recarga directa a partir da precipitação e a partir dos cursos de água, sendo alguns destes provenientes de descargas do Maciço Calcário Estremenho.



Este sistema tem sido alvo de inúmeros estudos dos quais se destaca o projecto da Península de Setúbal (PNUD/POR/77/015) e do qual resultou um modelo matemático (DRRAH, PNUD, 1980) que inclui os sistemas da margem direita e da margem esquerda e representa um balanço global para o conjunto dos sistemas aquíferos da bacia do Tejo-Sado.

Considerando que os aquíferos multicamada são caracterizados por apresentarem permeabilidades verticais muito inferiores às horizontais e tendo em conta a constituição dos materiais que compõem o sistema, é possível que a taxa de recarga se situe entre 15 a 20 % da precipitação. Fazendo a transposição à área total, excluindo a que se encontra coberta pelo sistema aluvial do Tejo, podem atingir-se volumes anuais de recarga situados entre 150 a 200 hm<sup>3</sup>.

O sistema é pouco explorado para abastecimento público, sendo que a maioria dos concelhos abrangidos são abastecidos, pelo menos parcialmente, a partir de uma origem superficial. Com base no inventário de saneamento básico realizado em 1994, as extracções efetuadas nos concelhos abarcados pelo sistema foram da ordem dos 12 hm<sup>3</sup>/ano. No que diz respeito às extracções para a indústria, não existe qualquer levantamento que permita quantificar com rigor mas pressupõe-se que seja inferior ao total referido anteriormente.

As extracções com a finalidade de rega são igualmente difíceis de estimar mas considerando a área do sistema, o seu total deverá rondar os 80 hm<sup>3</sup>/ano.

Apesar das muitas incertezas nas estimativas acima referidas pode-se concluir que o sistema é excedentário, pelo que o balanço global é equilibrado principalmente através de saídas para a rede de drenagem superficial.

## 4 A Água

Tendo este trabalho como base o elemento primordial “água” considerou-se importante uma breve introdução a este elemento.

A água sempre foi fundamental desde o começo da vida no planeta Terra e assim se manteve com o aparecimento da espécie humana, o *Homo sapiens*. Qualquer forma de vida necessita para o seu desenvolvimento e até sobrevivência da água. No que diz respeito às grandes civilizações do passado e do presente, estas sempre dependeram de água doce para se manterem vivos e para o seu desenvolvimento cultural e económico. Assim sendo a água doce é essencial para a sustentação da vida.

Apesar desta dependência, a sociedade humana nada parece fazer para preservar este bem, continuando a poluir e a degradar este recurso, tanto subterrâneo como superficial. São inúmeras as situações em que recursos hídricos como lagos, rios e represas são

utilizados para diversos usos como o despejo de resíduos sólidos e líquidos produzindo uma contínua e sistemática deterioração e perdas extremamente elevadas de quantidade e qualidade da água. São os mecanismos superficiais e naturais de retenção na superfície, como lagos, represas e florestas que permitem que não haja a perda de grande quantidade de reservas. A recarga dos aquíferos através da cobertura vegetal é também uma forma de mitigar as perdas de água (TUNDISI, 2003)

Das diversas formas de poluição da água subterrânea podemos mencionar o uso intensivo de adubos e pesticidas em actividades agrícolas; a deposição de resíduos industriais sólidos e líquidos ou de produtos que podem ser dissolvidos e arrastados por águas de infiltração em terrenos mais vulneráveis; a deposição de resíduos sólidos urbanos em aterros; a deposição de dejectos animais resultantes de actividades agropecuárias; a construção incorrecta de fossas sépticas, entre muitos outros (APRH, 2007).

A poluição química das águas de superfície, representa uma ameaça para o ambiente aquático, com efeitos de toxicidade para os organismos aquáticos, acumulação de resíduos nos ecossistemas, perdas de habitats e de biodiversidade e é claro constitui uma ameaça para a saúde pública. Existindo um problema de poluição química, a solução passa por identificar a causa da mesma, tratando sempre que possível as emissões na fonte. Esta intervenção é de carácter prioritário e deverá ser resolvido da maneira mais eficaz quer em termos económicos e quer ambientais.

O crescimento populacional faz com que a procura constante por água doce de forma barata e segura aumente constantemente. A água subterrânea é de tal forma importante que se torna impossível o abastecimento de água doce de qualidade (consumo humano, indústria e agricultura) se ela não for utilizada de forma sustentada. Esta água é a maior e a mais segura fonte de água potável no planeta Terra, sendo já em muitos locais a única origem possível (STRUCKMEIER, 2007)

A água existente no subsolo terrestre é a chamada água subterrânea e segundo Tundisi (2003) pode ocorrer de duas formas:

- Zona superior: Estende-se desde profundidades inferiores a um metro até algumas centenas de metros da superfície em regiões semi-áridas. Esta zona é denominada de zona insaturada visto que não contém apenas água mas também ar.
- Zona inferior: Tal como o nome indica, ocorre justamente abaixo da zona insaturada. Esta zona contém unicamente água e portanto denomina-se de zona saturada. São responsáveis por frequentemente abastecerem a zona insaturada e por isso são também conhecidas por áreas de recarga.

É possível estimar a quantidade dos recursos subterrâneos de água doce em cerca de 10000000 km<sup>3</sup>, mais de duzentas vezes o total dos recursos de água doce renovados anualmente pela chuva. Esta quantidade acumulou-se ao longo de séculos, talvez até milénios. Os recursos hídricos subterrâneos são ainda em alguns locais provas de climas

mais húmidos que existiram no passado. Actualmente, estes recursos únicos de água doce podem ser encontrados em zonas desertas. A quantidade de água doce existente na Terra é renovada, anualmente, devido à precipitação atmosférica (STRUCKMEIER, 2007).

#### **4.1 Legislação e qualidade da água**

A legislação que determina os parâmetros de qualidade da água para consumo humano abrange toda a água que seja fornecida através de sistemas públicos ou particulares de abastecimento incluindo ainda todos os processos necessários ao tratamento das especificações. Denomina-se por água destinada ao consumo humano (decreto-lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, capítulo I):

- a) toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais;
- b) toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, assim como toda a água utilizada na limpeza de superfícies, objectos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, excepto quando a utilização dessa água não afecta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada.

No que diz respeito ao tratamento das águas, as ETA (estação de tratamento de água) na sua forma mais simples são constituídas apenas por um processo de desinfecção. Este decreto-lei incluindo ainda «fiscalização» que diz respeito ao conjunto de acções que permitem verificar o cumprimento da legislação referente à qualidade da água para consumo humano.

A análise das águas é feita periodicamente, com prazos variáveis tendo em conta a origem e destino do abastecimento. Entende-se por «supervisão de laboratório» todas as acções da autoridade competente que permitem verificar a implementação dos métodos analíticos, do sistema de controlo da qualidade analítica, interno e externo, associado a cada método e as condições de funcionamento dos laboratórios de ensaios responsáveis pelas análises. O valor paramétrico, ou seja, valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar encontram-se na seguinte tabela. A tabela apenas contém os parâmetros químicos e indicadores analisados neste trabalho e como tal está incompleta comparativamente à que se encontra no decreto-lei nº306/2007 de 27 de Agosto, capítulo I.

**Tabela 1** Parâmetros considerados na legislação da água para consumo-humano.

PARÂMETRO	Valor paramétrico	Unidade
<b>Cálcio</b>	a	mg/l Ca
<b>Cloretos</b>	250	mg/l Cl
<b>Ferro</b>	200	µg/l Fe
<b>Magnésio</b>	b	mg/l Mg
<b>Sulfatos</b>	250	mg/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Sódio</b>	200	mg/l Na
<b>Trítio</b>	100	Bq/l
<b>Boro</b>	1.0	mg/l B
<b>Fluoretos</b>	1.5	mg/l F
<b>Nitratos</b>	50	mg/l NO <sub>3</sub>
<b>Nitritos</b>	0.5	mg/l NO <sub>2</sub>
<b>Condutividade</b>	2 500	µS/cm a 20°C
<b>Dureza total</b>	c	mg/l NaCO <sub>3</sub>
<b>pH</b>	≥6.5 e ≤ 9	Unidades de pH

a – não é desejável que a concentração de cálcio seja superior a 100 mg/l Ca

b – não é desejável que a concentração de magnésio seja superior a 50 mg/l Mg

c – é desejável que a dureza total em carbonato de cálcio esteja compreendida entre 150 mg e 500 mg/l CaCO<sub>3</sub>

Para casos em que não se verifique o cumprimento dos parâmetros acima referidos, bem como outros que não foram considerados neste trabalho, existem contra-ordenações puníveis com coima variável, quando os factos são praticados por pessoa singular ou colectiva.

## 5. Isótopos ambientais e o seu comportamento no Ciclo Hidrológico

Entende-se por isótopos, átomos do mesmo elemento químico mas que apresentam número diferente de neutrões no núcleo, portanto têm o mesmo número atómico mas diferente número de massa. São vários os elementos presentes nos sistemas hidrogeológicos que apresentam isótopos mas apenas um número muito reduzido tem importância prática em hidrogeologia.

Os isótopos estáveis leves mais utilizados em estudos hidrogeológicos são os isótopos estáveis do hidrogénio, do oxigénio, do carbono, do azoto e do enxofre nas respectivas razões <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S (PAYNE, 1983).

As técnicas isotópicas têm sido muito utilizadas em estudos hidrogeológicos, com um maior incremento a partir dos anos 50. Este tipo de processo é fundamental em investigações como: identificação da origem da água subterrânea e de processos de salinização e contaminação de águas subterrâneas, datação de sistemas hídricos com determinação de tempo de circulação, velocidade e direcção de fluxo, definição de áreas de recarga, determinação do papel da contribuição atmosférica no controle da química da água, identificação de mistura entre unidades aquíferas, entre outros.

## 5.1 Notação Delta ( $\delta$ )

Os isótopos ambientais estáveis são medidos sob a forma da razão entre os dois isótopos mais abundantes de um dado elemento. No entanto a medição da razão isotópica absoluta é extremamente complicado pois exige equipamentos de espectrometria de massa excessivamente sofisticados. Assim sendo, a utilização das espécies isotópicas estáveis é feita sob a forma de diferenças relativas, ou seja, através da razão entre a espécie isotópica mais pesada e a mais leve e mais abundante, comparada relativamente a um padrão específico (Eq. 1). Os resultados são expressos em notação  $\delta$  relativamente a um padrão internacional (CLARK & FRITZ, 1997).

O valor  $\delta$  é adimensional e é expresso em permil (‰). Define-se pela seguinte expressão:

**Equação 1 Notação Delta.**

$$\delta (\text{‰}) = \left( \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \times 1000$$

em que,

$R_{amostra}$  – razão isotópica entre as concentrações das espécies de interesse na amostra ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )

$R_{padrão}$  – corresponde à mesma razão isotópica no padrão ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )

Os valores de  $\delta$  positivos correspondem a amostras que são enriquecidas no isótopo mais pesado relativamente ao padrão, enquanto valores negativos correspondem a amostras isotopicamente empobrecidas relativamente ao padrão (GONFIANTINI, 1981).

## 5.2 Fraccionamento isotópico

Os isótopos de um dado elemento têm propriedades físicas e químicas ligeiramente diferentes devido à diferença de massas. Este tipo de diferença pode manifestar-se como efeitos de fraccionamento isotópico dependentes da massa (KENDALL & CALDWELL, 1998).

O fraccionamento isotópico dá-se em qualquer reacção termodinâmica devido às diferenças nos tempos de reacção existentes nas diferentes espécies moleculares. Esta diferença resulta numa discriminação de um isótopo relativamente a outro numa das

fases da reacção (CLARK & FRITZ, 1997) que é expresso pelo factor de fraccionamento ( $\alpha$ ) – Eq. 2.

**Equação 2 Fraccionamento Isotópico.**

$$\alpha = \frac{R_{reagente}}{R_{produto}}$$

sendo  $R_{reagente}$  e  $R_{produto}$  as razões isotópicas nas duas fases, reagentes e produtos.

O fraccionamento resultante de efeitos físico-químicos baseia-se na diferença da força de ligação formada pelos isotopos leves *versus* pesados, visto que diferenças na energia de ligação do mesmo elemento originam diferenças nos tempos de reacção. O ponto de energia zero corresponde à energia potencial mínima de uma ligação molecular de um dado átomo. No caso dos isotopos mais pesados, as ligações são mais fortes e é necessária uma maior quantidade de energia para se dissociarem, comparativamente aos mais leves (CLARK & FRITZ, 1997). Em geral, um efeito termodinâmico favorece a acumulação do isótopo mais pesado num dado componente de um sistema em equilíbrio. Nos processos de equilíbrio, o composto formado vem mais enriquecido no isótopo mais pesado. Um exemplo típico de um processo de equilíbrio é a condensação da água da chuva nas nuvens. À medida que o vapor de água condensa (num processo de equilíbrio) os isotopos mais pesados da água,  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ , concentram-se na fase líquida enquanto que os isotopos mais leves  $^{16}\text{O}$  e  $^1\text{H}$  tendem para a fase de vapor (CLARK & FRITZ, 1997). No caso do fraccionamento difusivo, tal como o nome indica, ocorre a difusão de átomos ou moléculas através de um gradiente de concentração e resulta das diferenças das velocidades de difusão entre os isotopos de massas diferentes.

O fraccionamento isotópico é influenciado por vários factores mas são a temperatura e a diferença de massas os principais parâmetros responsáveis pelas variações de comportamento físico e químico das diferentes espécies isotópicas. Assim sendo, o factor de fraccionamento  $\alpha$  depende do parâmetro temperatura e é expresso através da seguinte expressão - Eq. 3 (CLARK & FRITZ, 1997):

**Equação 3 Factor de Fraccionamento Isotópico.**

$$\ln \alpha = \left( \frac{A}{T^2} \right) + \left( \frac{B}{T} \right) + C$$

em que A, B e C correspondem a constantes numéricas e T é a temperatura absoluta em graus Kelvin.

O factor de fraccionamento do O e do Hidrogénio, podem ser determinados recorrendo às seguintes expressões – Eq. 4 e Eq. 5.

**Equação 4 factor Fracionamento Isotópico de  $^{18}\text{O}$ .**

$$10^3 \ln(\alpha^{18}\text{O}) = 2.644 - 3.296 \times 10^3 T^{-1} + 1.534 \times 10^6 T^2$$

**Equação 5 Factor Fracionamento Isotópico de  $^2\text{H}$ .**

$$10^3 \ln(\alpha^2\text{H}) = 52.612 - 76.248 \times 10^3 T^{-1} + 24.844 \times 10^6 T^2$$

As variações da composição isotópica nas águas naturais, são o resultado do fraccionamento isotópico, através de três processos fundamentais do ciclo hidrológico: a evaporação, condensação e precipitação de massas de vapor de água que se deslocam em direcção a regiões com temperaturas mais baixas, ou seja, com latitudes e altitudes maiores (SEILER, 2000).

### **5.3 Análise isotópica de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$**

O oxigénio é o elemento mais abundante no planeta, tanto no mundo orgânico como no inorgânico. As águas marinhas e meteóricas constituem um único reservatório de hidrogénio e uma parte do oxigénio do planeta, e desta forma, estes dois elementos têm um destino comum. São também os mesmos processos que fraccionam os seus isótopos estáveis do oxigénio e do hidrogénio,

SMOW (Standard Mean Ocean Water) é o padrao da Água Média do Oceano. As Figuras. 3 e 4 mostram as variações naturais dos isotopos de oxigénio e de hidrogenio relativamente a SMOW, respectivamente. É o padrão de referência internacional para a determinação das razões isotopicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$ , definindo o 0‰ da escala  $\delta$  para O e H.

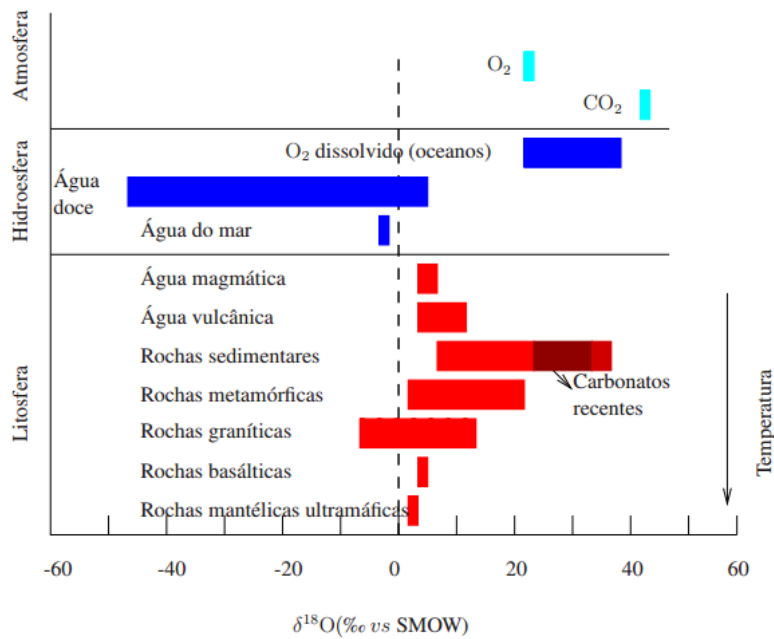


Figura. 3 Variação natural dos isótopos de oxigénio relativamente a SMOW (A. I. Janeiro, 2008).

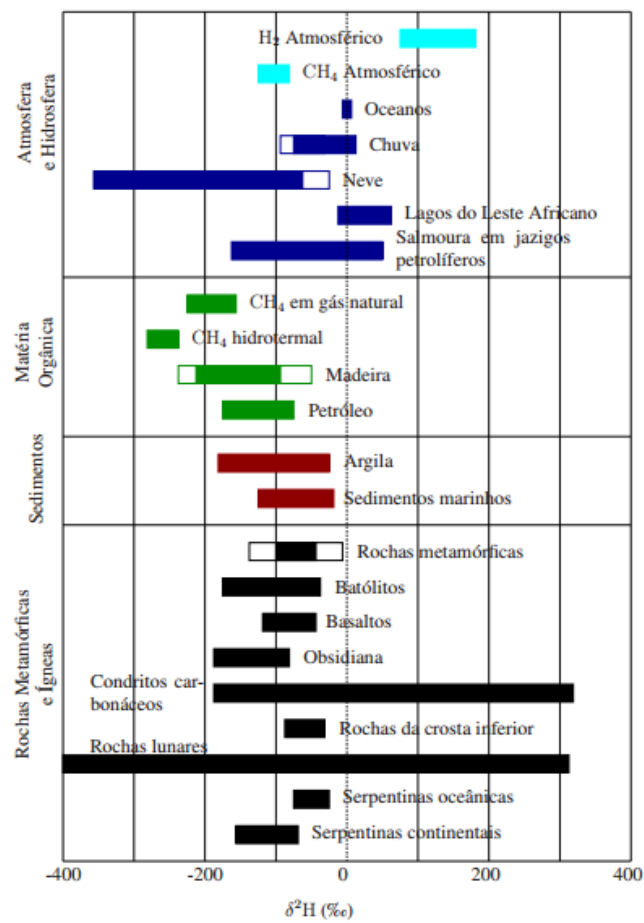


Figura. 4 Variação natural dos isótopos de oxigénio relativamente a SMOW (A. I. Janeiro, 2008).



Craig (1961) verificou que havia diferenças nos teores de oxigénio-18 relativamente ao oxigénio-16 nas águas provenientes de diferentes zonas do globo, nomeadamente entre a água proveniente da região equatorial e a água originária dos polos.

O fraccionamento cinético destes isótopos resulta da maior velocidade de difusão das moléculas mais leves. Os teores dos dois isótopos nestas águas são determinados pela extensão do fraccionamento durante os processos de evaporação e de condensação. O isótopo mais leve evapora mais rapidamente no Equador e quando esta água condensa e finalmente cai, na forma de chuva, a altitudes mais altas já está empobrecida no isótopo de oxigénio mais pesado. A principal causa de fraccionamento isotópico na água está relacionada com a mudança do estado físico, entre as fases líquida e gasosa, por evaporação e condensação (CRAIG, 1961).

#### 5.4 Recta das águas meteóricas

As razões isotópicas  $O^{18}/O^{16}$  e  $^2H/^1H$ , depende das chuvas que produzem as águas de recarga. Em águas subterrâneas estas razões são parâmetros conservadores e em águas superficiais mudam por processos físico-químicos, como é o caso da evaporação, fazendo destes dois isótopos óptimos traçadores no que diz respeito a mecanismos de recarga de um aquífero.

A água meteórica (a que faz parte do ciclo hidrológico) do mar é, em grande parte composta por moléculas  $^1H\ ^{16}O$  (99,7 %), com pequenas quantidades de  $^2H\ ^{18}O$  (0,032 %). Assim sendo, no caso da água, tanto os átomos de hidrogénio como de oxigénio podem apresentar diferentes isótopos na sua composição. A razão  $^2H/^1H$  ( $\delta^2H$ ) no padrão Viena Standard Mean Ocean Water (VSMOW) é de  $155,76 * 10^{-6}$ , enquanto a razão entre  $^{18}O/^{16}O$  ( $\delta^{18}O$ ) é de  $2005,2 * 10^{-6}$ , no entanto ambas as razões são definidas como sendo o zero para serem utilizadas como padrão de comparação.

As alterações nas razões isotópicas (fraccionamento isotópico) resultam sobretudo de alterações do estado físico da água. A evaporação e a condensação (Figura 5) são os dois processos que mais influenciam a razão dos isótopos de oxigénio nas águas. De uma forma muito simplificada podemos assumir que as moléculas de água que contêm o isótopo de oxigénio mais leve ( $^{16}O$ ) tende a evaporar mais facilmente que a água pesada. Por consequência, ao mesmo tempo, vapor de água pesada tende a condensar mais facilmente.

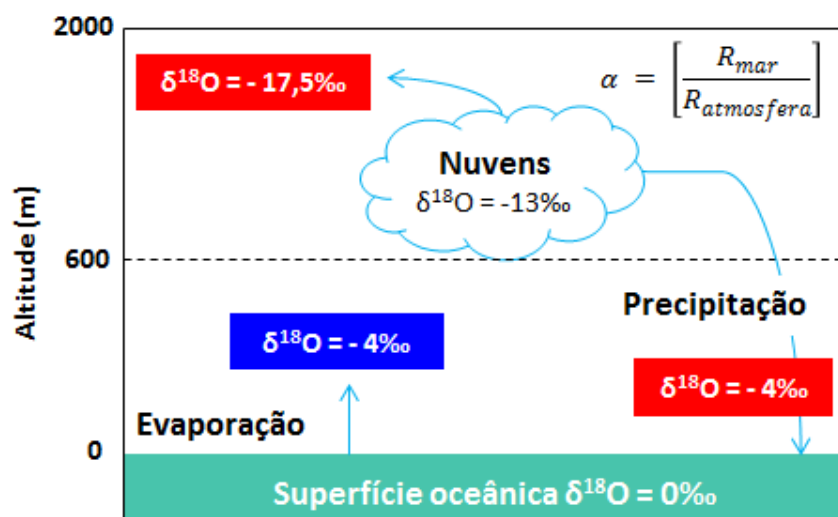


Figura. 5 Fraccionamento Isotópico da água – Ciclo Hidrológico.

O fraccionamento isotópico durante a condensação e a evaporação muda a composição dos isótopos nas precipitações que variam sob o efeito das seguintes condições:

- Quantidade de chuva: chuvas mais intensas têm menores valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , ou seja, são mais pobres nos isótopos mais pesados;
- Altitude: o conteúdo do isótopo pesado nas precipitações diminui com o aumento de altitude (FRIEDMAN *et al.*, 1964, MOSER & STICHLER, 1970, FRISCHJORN *et al.*, 1990);
- Distância ao oceano ou efeito continental: à medida que as nuvens avançam para o interior do continente, pode ocorrer precipitação, provocando diminuição da massa de vapor inicial, tornando-o cada vez mais pobre em isótopos pesados (SANTIAGO, 1984);
- Latitude: para grandes valores de latitude, a redução da temperatura é acentuada, o que torna o fraccionamento mais significativo;
- Sazonais: os valores das concentrações isotópicas diminuem nas mudanças de estação verão para inverno (FRIEDMAN *et al.*, 1964, MOSER & STICHLER, 1970).

Em 1961, foi publicado por Harmon Craig, um diagrama de relação linear entre a concentração em  $^{18}\text{O}$  e em  $^2\text{H}$ , com base em cerca de 400 amostras recolhidas em água dos rios, lagos e águas de precipitação, de diversos pontos do globo.

O dados obtidos distribuem-se ao longo de um alinhamento definido pela equação (Eq. 6):

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10$$

Com excepção dos valores obtidos nos lagos orientais africanos (fraccionamento isotópico significativo devido às perdas intensivas por evaporação), os dados distribuem-se ao longo de uma recta, apesar da elevada amplitude de valores, -300 ‰ a 50 ‰ para  $\delta^2H$  e -46 ‰ a 6 ‰ para  $\delta^{18}O$  (MAZOR, 1997).

Esta recta toma o nome de Recta Meteórica das Águas Globais, originalmente denominada por “Global Meteoric Water Line” (GMWL), e define a relação da composição isotópica das águas meteoricas a nível do globo. A GMWL (Figura 6) corresponde a uma média de varias rectas meteoricas locais ou regionais que diferem da recta de águas meteóricas devido a alterações nos parametros climaticos e geograficos (CLARK & FRITZ, 1997).

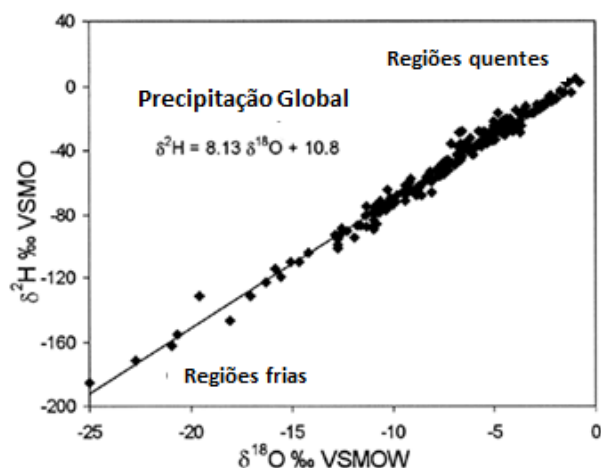


Figura. 6 Representação da GMWL (adaptado de Craig, 1997).

A possibilidade de haver mistura de massas de vapor, bem como efeitos cinemáticos, pode levar ao afastamento da relação descrita pela equação da GMWL (CARREIRA, 1998).

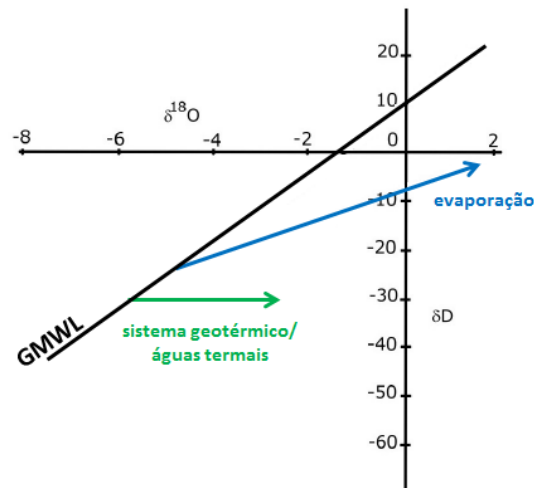


Figura. 7 Projecção esquemática  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  com ilustração da variação da composição isotópica (adaptado de Payne, 1983).

As amostras de água que não tenham sofrido evaporação significativa, quando projectadas, vão estar coincidentes com a GMWL. No entanto, as águas quando sujeitas a evaporação considerável tendem a desviar-se da recta meteórica global como está representado (Figura. 7) pela recta azul, apresentando declives da ordem dos 4 a 6 e excesso de deutério aproximadamente da ordem dos -8. No caso de se tratar de águas termais (representado a verde) ocorre um empobrecimento em  $\delta^{18}\text{O}$  relativamente à GMWL, não havendo porém qualquer alteração no que diz respeito ao deutério.

## 5.5 Ciclo Hidrológico

O ciclo hidrológico (Figura 8), ou mais comum, o ciclo da água, descreve a existência e movimentação da água no planeta Terra.

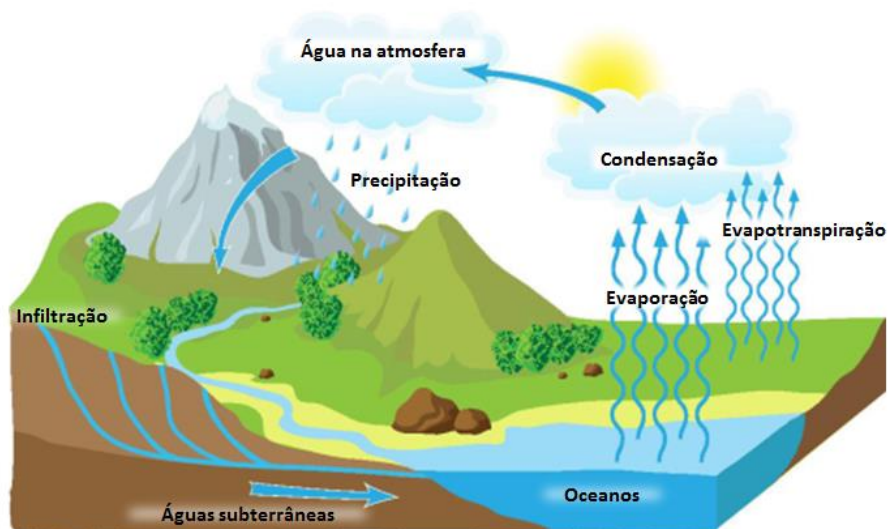


Figura. 8 Ilustração do ciclo hidrológico (adaptado de Art4Agriculture.com, 14/02/2016).

- Evaporação

A existência da água na atmosfera consiste na evaporação de água da superfície terrestre, sobretudo dos oceanos. Esta evaporação quando ocorre nos oceanos não é feita de forma equilibrada do ponto de vista isotópico porque o ar acima da superfície oceânica não se encontra em condições de saturação. O valor da humidade efectiva (h) influencia o progressivo enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  da água durante o processo de evaporação.

- Condensação e precipitação

A composição isotópica do orvalho em atmosfera marinha é controlada pelos processos de interacção ar-oceano. Com o deslocar ao longo dos continentes e com a perda de água por consecutivos fenómenos de precipitação, as massas de ar tornam-se empobrecidas nas espécies isotópicas pesadas ( $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ). Este fenómeno deve-se ao facto de as moléculas mais pesadas (menos voláteis) se condensarem preferencialmente ficando o vapor de água residual empobrecido em  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  (KENDALL & CALDWELL, 1998).

A composição isotópica das gotas de chuva em nuvens é essencialmente determinada por processos de fraccionamento em equilíbrio. Existem portanto dois grandes factores que controlam a composição isotópica da precipitação em qualquer localização: a composição isotópica do vapor de origem e a temperatura. A composição do vapor de origem diz respeito à história meteórica da massa de ar original, as principais perdas por precipitação e os ganhos por evapotranspiração (INGRAHAM, 1998). O grau de extensão dos processos de condensação é determinado pela descida dos valores de temperatura. À medida que a temperatura de condensação baixa, obtêm-se valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  progressivamente mais negativos nas águas de precipitação.

Devido à influência da temperatura nos processos de evaporação e de condensação das massas de vapor de água, observam-se variações no padrão de distribuição das espécies isotópicas (Figura 9). Em 1964, Dansgaard, considerou estas variações como “efeitos” relacionados com a temperatura do ar, quantidade de precipitação, continentalidade, altitude, latitude, entre outros tal como tem vindo a ser referido.

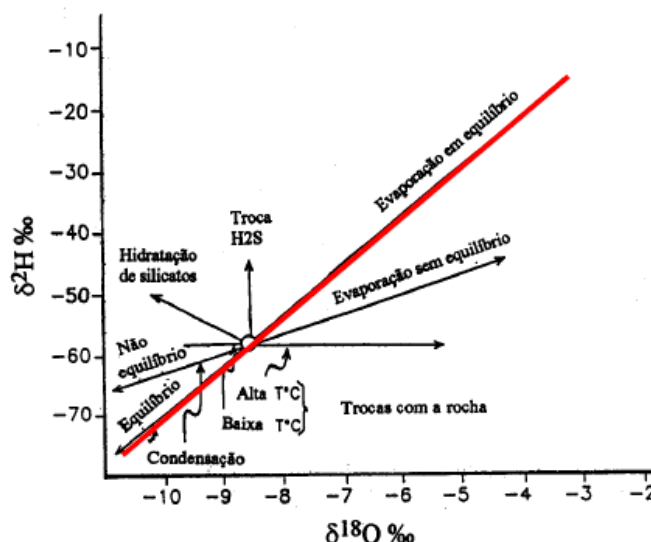


Figura. 9 Fracionamento isotópico do H e O (Kendall, 1998).

## 5.6 Composição isotópica das águas subterrâneas

Uma das contribuições da ciência moderna para o reconhecimento das reservas hídricas é o desenvolvimento de técnicas nucleares aplicadas à medição da concentração dos isótopos ambientais nas águas. Essas técnicas, aliadas aos dados convencionais, permitem obter informações que não são acessíveis por outros métodos ou são difíceis de serem obtidas. Outra vantagem destas técnicas é a possibilidade de serem aplicadas aos recursos hídricos superficiais e subterrâneos e às interações entre eles.

Considerando que a infiltração da água através do solo e da zona não saturada é, em princípio, um processo sem fracionamento isotópico, pode-se assumir que a composição isotópica das águas subterrâneas corresponde aproximadamente à composição média da água de precipitação na área de recarga.

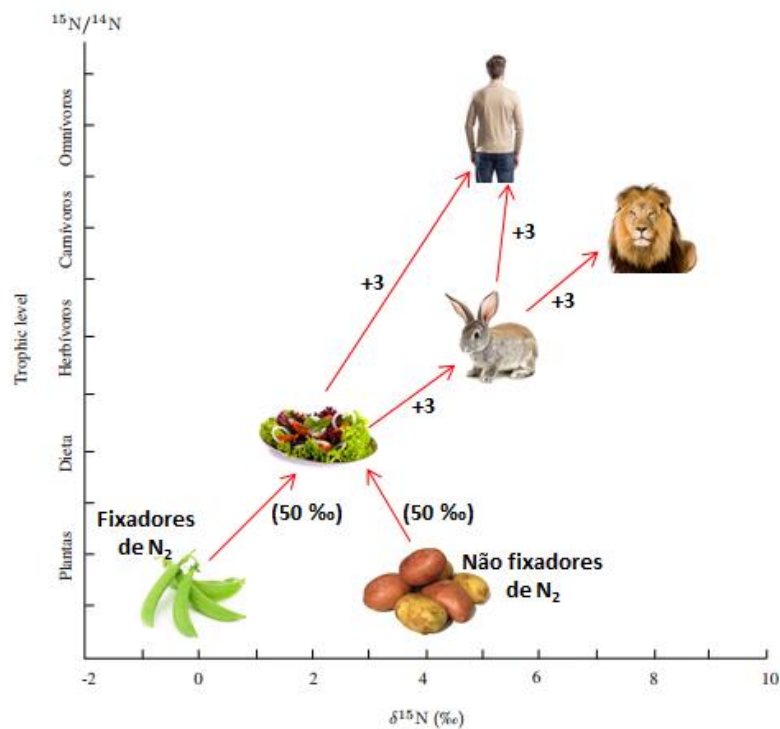
Somente a precipitação que se dá acima de uma determinada percentagem é que irá contribuir para a recarga dos sistemas aquíferos. Este processo está dependente das condições climáticas e do tipo de vegetação e a natureza do solo. Devido à evaporação pode ocorrer um certo enriquecimento da água de infiltração em isótopos pesados (GOFIANTINI *et al.*, 1998).

## 5.7 Azoto e a sua Variabilidade na Natureza

O azoto molecular,  $N_2$ , é o reservatório natural do azoto presente no ar atmosférico, representando cerca de 78 % do total. O azoto tem dois isótopos estáveis,  $^{14}N$  e  $^{15}N$ , sendo este ultimo apenas cerca de 0,4 % do  $N_2$  atmosférico.

O padrão de referência isotópico é o azoto molecular do ar e, praticamente todo o azoto acessível à superfície do planeta tem, por definição, o valor de  $\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$ .

A Figura. 10 pretende dar uma ideia do fraccionamento do azoto presente na cadeia trófica. À medida que se sobe nesta cadeia, mais forte é o enriquecimento em  $^{15}\text{N}$  (+ 3 ‰ em cada etapa). O isótopo mais leve  $^{14}\text{N}$ , é mais fácil de eliminar logo, o  $^{15}\text{N}$  acumula-se nos tecidos. Essa acumulação verifica-se nos animais carnívoros pois estes apresentam valores de  $\delta^{15}\text{N}$  mais elevados que os herbívoros de que se alimentam.



**Figura. 10** Modelo do fraccionamento do azoto nas plantas e do fraccionamento dos isótopos de azoto presente no colagénio entre diferentes níveis tróficos (figura adaptada, A. I. Janeiro, 2008).

A Figura 11 mostra a gama normal dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  das principais fontes de nitrato.

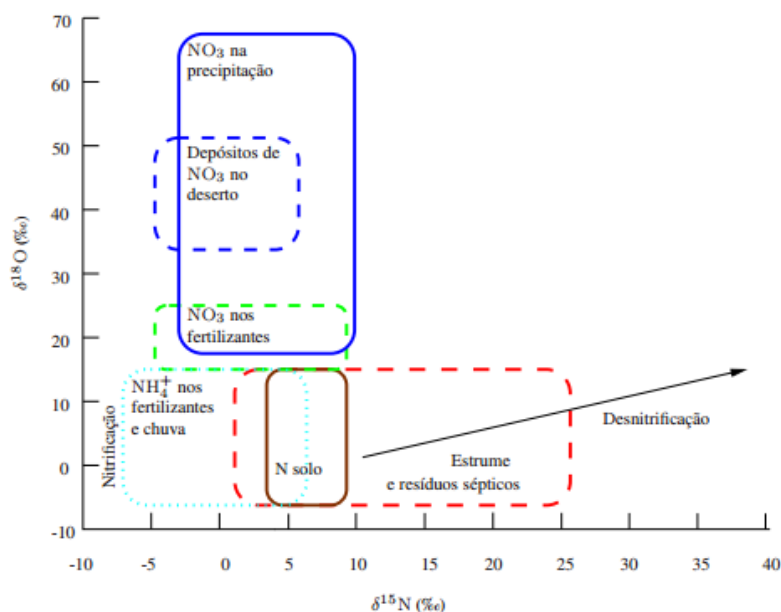


Figura. 11 Esquema das gamas típicas de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  de nitrato com diferentes origens (Kendall, 1998).

O nitrato com origem em fertilizantes à base de amoníaco, de matéria orgânica presente no solo e de estrumes de animais, apresentam sobreposição dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  pelo que os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  permitem uma melhor discriminação. Contrariamente, o nitrato com origem em fertilizantes ou na atmosfera, são facilmente discriminados do nitrato microbiano pelos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  enquanto que, os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  se sobrepõem. Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  das plantas estão geralmente correlacionados com valores de nitratos e de amoníaco presentes no solo da cultura respectiva (A. I. JANEIRO 2008).

### 5.7.1 Processos de Fraccionamento Isotópico do Azoto

Seguem-se alguns dos processos que afectam a composição isotópica do azoto:

- Fixação: fixação de N refere-se aos processos que convertem o  $\text{N}_2$  não reactivo noutras formas de azoto.
- Assimilação: entende-se por assimilação a incorporação pelos organismos e plantas de compostos que contêm azoto.
- Resíduos animais: geralmente os animais são ligeiramente enriquecidos em  $^{15}\text{N}$  relativamente à sua dieta. Este aumento de  $\delta^{15}\text{N}$  nos tecidos animais deve-se essencialmente à excreção do isótopo mais leve,  $^{14}\text{N}$ , na urina.
- Plantas: os seres N-autotróficos podem utilizar uma variedade de materiais desde compostos inorgânicos puros a aminoácidos. Os seres N-heterotróficos que utilizam o



azoto orgânico na forma de aminoácidos, geralmente têm valores de  $\delta^{15}\text{N}$  superiores ao azoto do solo.

### 5.7.2 Ciclo do Azoto

O ciclo do azoto desempenha um papel importantíssimo na manutenção do equilíbrio da biosfera. O azoto molecular é o gás mais abundante na atmosfera terrestre mas as suas formas combinadas são relativamente escassas no solo e na água. São poucos os seres vivos que conseguem usufruir do azoto atmosférico directamente como fonte de azoto. Assim, a disponibilidade dos compostos azotados nos ecossistemas está bastante dependente das actividades metabólicas dos microorganismos, permitindo a sua reciclagem no ambiente. Este ciclo reveste-se de um enorme interesse dada a sua importância na manutenção da qualidade de vida do nosso planeta (CRISTINA MILITÃO, 2004).

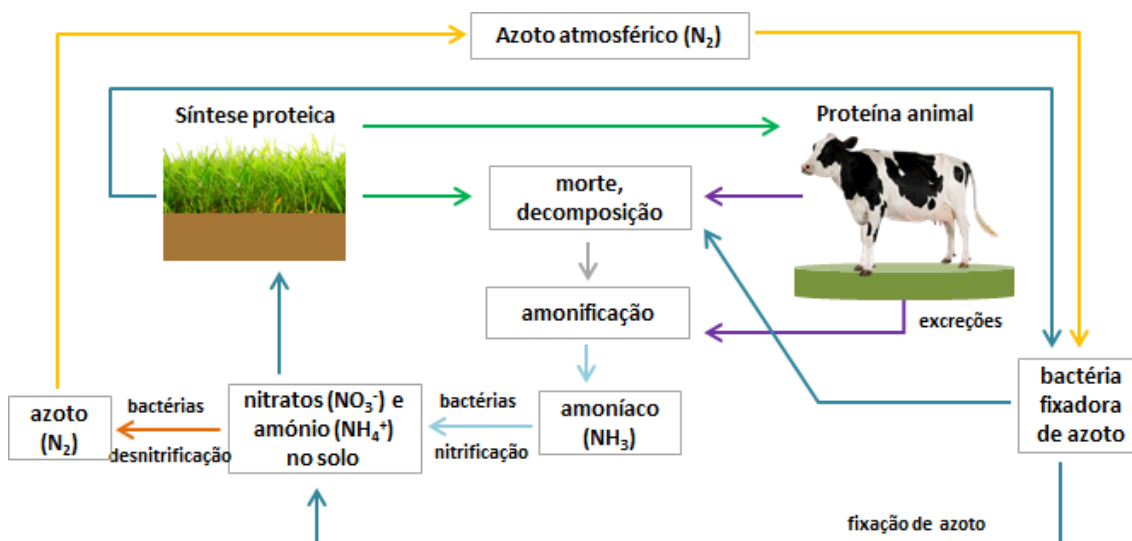


Figura. 12 Esquema do ciclo do azoto (adaptado de infopedia.pt, 14/02/2016).

A Figura 12 esquematiza o ciclo do azoto, com as etapas envolvidas. Por fixação do azoto entende-se a transformação do azoto gasoso ( $\text{N}_2$ ) em amónia ( $\text{NH}_4$ ). Esta modificação pode ocorrer por fixação biológica, quando realizada por bactérias fixadoras de azoto no solo e em raízes de determinadas plantas, ou por fixação atmosférica quando a reação ocorre devido à voltagem produzida pelos raios ou por acção do vulcanismo onde se forma amónia e óxidos de azoto (A. I. JANEIRO 2008). Após a morte dos organismos inicia-se a sua decomposição e posteriormente a amonificação. Esta etapa consiste na degradação de compostos orgânicos nitrogenados com a libertação de amónia por agentes decompositores. Na etapa seguinte, a

nitrificação, ocorre a oxidação bacteriana da amónia gerando óxidos de azoto, inicialmente em nitrito e mais tarde em nitrato. Por ultimo, ocorre a desnitrificação, isto é, a conversão da amónia em azoto (g) por acção bacteriana (GALEGO FERNANDES, 2000)

### 5.7.3 Contaminação por nitratos e suas consequências

O nitrato é um dos mais importantes contaminantes dos recursos hídricos em todo o mundo. São inúmeros os estudos que recorrem à composição isotópica do nitrato ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) para determinar fonte(s) de nitrato nas águas subterrâneas e superficiais nomeadamente: fertilizante natural, estrume animal e águas residuais. Estas fontes antropogénicas de nitrato apresentam intervalos característicos de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . No entanto, no que diz respeito à composição isotópica de nitrato no estrume animal, em grande parte sobrepõe-se, tornando-se difíceis de distinguir. Para além disso, a desnitrificação causa fraccionamento isotópico do ião de nitrato, tornando ainda mais difícil determinar a composição isotópica da fonte original. Assim sendo, o uso de composições isotópicas de oxigénio e nitrato isolado pode levar a uma fonte de nitrato ambígua em áreas onde as fontes de dejectos animais e de águas residuais estejam co-localizadas.

Praticamente em todos o planeta, as águas para consumo humano apresentam valores de concentração de nitrato bastantes elevados, em grande parte devido ao uso excessivo de fertilizantes e contaminação por dejectos humanos e animais. É do conhecimento da comunidade científica que o nitrato em concentração muito baixa não é tóxico mas a verdade é que os riscos de uma exposição a longo prazo ainda são desconhecidos. Existem no entanto algumas evidências que poderá ter alguma ligação a problemas cancerígenos.

Em condições normais, os nitratos são ingeridos na água ou na composição de alimentos. Do estudo da exposição a nitratos na dieta total do Reino Unido em 1997 (YSART *et al*, 1999) concluiu-se que 70% do total diário de ingestão de nitratos advém do consumo de vegetais.

O valor máximo admissível (VMA), agora igualmente definido por valor paramétrico, para a concentração de nitratos na água é de 50 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , ou seja, as águas que contenham ou apresentem risco de conter uma concentração de nitratos superior ao VMA são consideradas poluídas por nitratos. Considera-se que as principais fontes de contaminação de água por nitratos sejam a produção agrícola intensiva, os resíduos domésticos e industriais, os esgotos, a poluição atmosférica por azoto, a criação de animais e também os grandes relvados exigidos para actividades desportivas, nomeadamente campos de golfe. Factores como a proximidade do nível freático, a elevada permeabilidade dos solos e a utilização intensa de adubos conduzem à

lixiviação de nutrientes do solo, facilitando a contaminação por nitratos (AGOSTINHO, 2002).

As altas concentrações de nitratos em rios, lagos e áreas costeiras podem causar a eutrofização que por sua vez poderá causar a morte da fauna devido à falta de oxigénio.

A toxicidade dos nitratos é principalmente atribuível à sua redução a nitrito e o maior efeito biológico dos nitritos em humanos é o seu envolvimento na oxidação da hemoglobina (Hb) a metahemoglobina (metHb). A metahemoglobina é uma condição clínica rara originada pela conversão excessiva da Hb em metHb, que é incapaz de ligar-se e transportar oxigénio.

O desenvolvimento de práticas de gestão eficazes, que preservem a água de qualidade, e planos de remediação para zonas já poluídas (Figura 13), exigem primeiro que tudo a identificação das fontes reais de N e uma compreensão dos processos que afectam as concentrações de nitrato localmente. Posteriormente, o conhecimento do fluxo de água da região afectada permitirá determinar o potencial impacto dos contaminantes no abastecimento de água.

A relação entre as concentrações de nitratos nas águas subterrâneas e de superfície com a quantidade de nitrato introduzida a partir de uma fonte particular, é condicionada por:

- Possibilidade de existirem várias fontes possíveis de nitrato em muitas áreas;
- A sobreposição de fontes pontuais e não-pontuais;
- A existência em simultâneo de vários processos biogeoquímicos que alteram o nitrato e outras concentrações químicas.

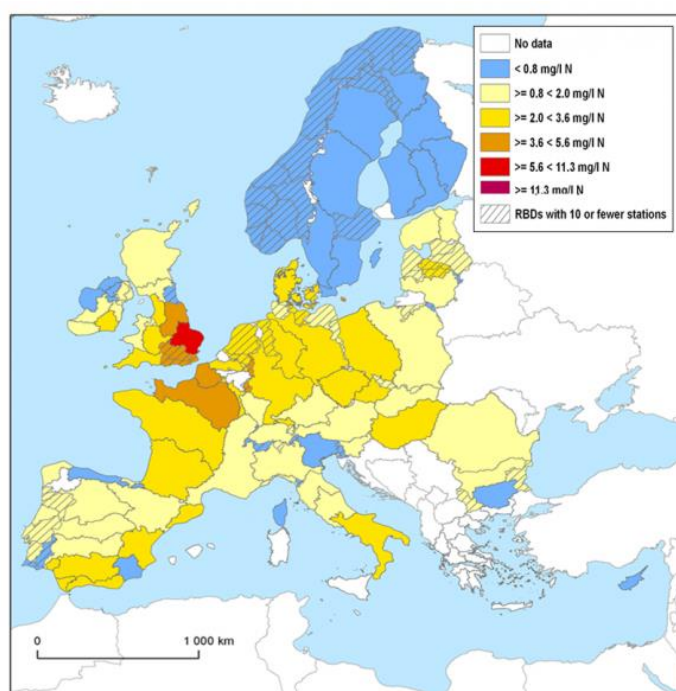


Figura. 13 Concentração média anual de nitrato (National River Basin Districts, EU-27 and EFTA, 2009)

## 5.8 Análise isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ da molécula do nitrato

Desde o início da década de 1990, os estudos com isótopos de nitrato passaram a incluir a análise de  $\delta^{18}\text{O}$  da molécula de nitrato, sobretudo em estudos do papel da deposição atmosférica em bacias hidrográficas (KENDALL, 1988).

A maioria parte das aplicações dos isótopos de nitrato destinam-se à identificação da(s) fonte(s) e estimativas qualitativas da contribuição da origem, e não determinações quantitativas. Os maiores problemas para os estudos de isótopos são:

- Diferentes fontes podem ter consideráveis variações, espacial e temporal, na composição isotópica;
- Diferentes fontes podem ter composições isotópicas parcialmente sobrepostas;
- O fracionamento de isótopos pode sobrepor composições isotópicas inicialmente distintas.

Estes problemas podem ser minimizados ou até eliminados, através de uma abordagem conjunta, valendo-se para isso de dados químicos e hidrológicos.

Os isótopos estáveis são ferramentas comuns em situações de rastreio em fontes de água, de solutos em pequenas bacias hidrográficas (KENDALL & MCDONNELL, 1998) e em sistemas de água subterrânea (COOK & HERCZEG, 2000).

Nas últimas décadas, graças ao avanço tecnológico, inúmeros estudos têm mostrado que as técnicas isotópicas estáveis são de facto um método poderoso para determinar fontes e sumidouros de nutrientes e matéria orgânicas, sobretudo em pequenas bacias. Mais recentemente, surgiram técnicas de isótopos aplicadas com sucesso a fontes de rastreamento em grandes bacias como é o caso de:

- Rio Mississippi (BATTAGLIN *et al.*, 2001; KENDALL *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2002; PANNO *et al.*, 2006)
- Grandes rios do nordeste dos EUA (MAYER *et al.*, 2002)
- Rio San Joaquin, California (KRATZER *et al.*, 2004)
- Rio Oldman, Canada (ROCK & MAYER, 2004)
- Rio Sena, França (SEBILO *et al.*, 2006)

O facto das composições isotópicas do nitrato serem muitas vezes o resultado de misturas ou do seu próprio ciclo, uma abordagem multi-tracer é, por norma, a melhor abordagem.

É então no final dos anos 1980 e 1990, que surgem uma série de novas abordagens para estudar o impacto das fontes agrícolas de N sobre as águas subterrâneas e de superfície. Estas técnicas são sobretudo baseadas na análise multi-isotópica e/ou multitracer para resolver a questão “fonte de N vs questões cíclicas”

Das diversas técnicas desenvolvidas, destacamos a que melhor se adequa ao caso abordado neste trabalho: a análise de  $^{15}\text{N}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  da molécula de N (Figura 14). Foram já muitos os autores que se debruçaram nesta técnica: Bottcher *et al.* (1990); Aravena & Robertson (1998); Campbell *et al.* (2002); Mayer *et al.* (2002); Wankel *et al.* (2006); Wassenaar *et al.* (2006); Fernandes, P. *et al.* (2007).

- N atmosférico

A evolução nos métodos analíticos teve uma grande influência no modo como até à data se entendia os isótopos de nitrato atmosférico. Até bem perto do início da década de 1990, os únicos dados existentes acerca da precipitação era o seu valor de  $^{15}\text{N}$ . Foi então durante bastante tempo, por defeito, considerado que  $\delta^{18}\text{O}$  do nitrato atmosférico seria semelhante à composição isotópica de  $\text{O}_2$  atmosférico, visto que  $^{15}\text{N}$  do nitrato atmosférico era semelhante à composição de  $\text{N}_2$ . Por esta razão, sempre se considerou que  $\delta^{18}\text{O}$  não iria fornecer muita informação adicional.

- Fertilizantes

Grande parte dos fertilizantes é adicionada no solo, mas existem exceções. Seguem-se alguns exemplos de fertilizantes/adubos:

- Adubos azotados “naturais”: guano, sais de nitrato de desertos (exemplos)
- Adubos azotados “sintéticos”: nitrato produzido por oxidação de amoníaco através do processo HaberBosch
- Fertilizantes de amónio: nitrato microbiano

Fertilizantes inorgânicos apresentam valores de  $\delta^{15}\text{N}$  uniformemente baixos, reflectindo uma origem de  $\text{N}_2$  atmosférico (-4 a +4 ‰).

Fertilizantes de nitrato apresentam muitas vezes valores de  $^{15}\text{N}$  ligeiramente superiores aos fertilizantes de  $\text{NH}_4^+$ .

Os adubos orgânicos, como é o caso de plantas de cobertura e resíduos líquidos e sólidos de animais, geralmente tem os valores mais elevados e uma gama mais ampla na composição de  $^{15}\text{N}$  (entre 2 a + 30 ‰) do que os fertilizantes inorgânicos, reflectindo uma maior diversidade de origens.

- Resíduos animais e humanos

Tem-se observado muitas vezes que os consumidores, os ditos micróbios para os invertebrados, são 2-3 ‰ enriquecidos em  $^{15}\text{N}$  em relação à sua dieta. O aumento da concentração de  $^{15}\text{N}$  nos tecidos animais e nos seus resíduos sólidos relativamente à sua dieta, deve-se à excreção de  $\delta^{14}\text{N}$  na urina ou o seu equivalente (WOLTERINK *et al.* 1979).

Os produtos residuais dos animais podem ser adicionalmente enriquecidos em  $^{15}\text{N}$  devido à volatilização de  $^{15}\text{N}$  empobrecido em amónio. Como consequência pode ocorrer a oxidação de grande parte do material residual, resultando em nitrato com um elevado  $\delta^{15}\text{N}$ .

Através deste processo, quando o estrume animal com um típico valor  $\delta^{15}\text{N}$  de cerca + 5 ‰ é convertido em nitrato, os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  vêm geralmente entre + 10 e + 20 ‰ (KREITHER, 1975 e 1979).

Na maioria dos casos, o nitrato derivado de resíduos humanos ou outros resíduos animais são isotopicamente indistinguíveis usando  $\delta^{15}\text{N}$  (FOGG *et al.* 1998). No entanto, com uma abordagem multi-isotópica, estudos recentes mostram que é possível

distinguir estrume de diferentes fontes animais (SPRUILL *et al.* 2002; CURTIS *et al.* 2004; WIDORY *et al.* 2004 e 2005).

- Solos (N orgânico e nitrogénio inorgânico dissolvido)

Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  dos solos variam entre - 10 a + 15 ‰. Segundo Broadbent *et al.* (1980), no caso dos solos cultivados os valores  $\delta^{15}\text{N}$  são ligeiramente mais baixos ( $\pm 0,65$  ‰) do que nos solos não cultivados ( $\pm 2,73$  ‰). A maior parte do N nos solos encontra-se sob forma orgânica e não é facilmente disponibilizado para as plantas. Isto significa que  $\delta^{15}\text{N}$  nos solos não é, de uma forma geral, uma boa aproximação do  $\delta^{15}\text{N}$  do N disponível para o crescimento das plantas (FERNANDES, 2008).

O  $\delta^{15}\text{N}$  de nitrato do solo e a matéria orgânica são fortemente afectados pela drenagem, posição topográfica, vegetação, uso do solo, temperatura e precipitação (SHEARER & KOHL, 1988; AMUNDSON *et al.* 2003). Dependendo do uso dado à terra e da possibilidade de fontes atmosféricas de contaminantes antropogénicos, o  $\delta^{15}\text{N}$  do solo e  $\delta^{18}\text{O}$  podem reflectir as “condições naturais” ou os efeitos das diversas actividades antropogénicas (KENDALL & ARAVENA, 2000).

Em geral, o  $\text{NO}_3$  produzido no solo a partir de fertilizantes (valor médio  $\delta^{15}\text{N} = \pm 4,7$  ‰) e os resíduos animais (valor médio  $\delta^{15}\text{N} = + 14,0$  ‰) são isotopicamente distinguíveis (FOGG *et al.*, 1998).

## 5.9 Boro

Ao contrário dos isótopos de nitratos, acredita-se que os isótopos de boro se comportam de forma conservadora nas águas superficiais e sistemas de águas subterrâneas. Esta característica aliada ao facto do estrume animal apresentar assinaturas  $\delta^{11}\text{B}$  significativamente diferentes, constitui um excelente método para detectar a origem do nitrato. A análise isotópica acoplada de nitrato e boro pode ser considerada uma impressão digital da origem do nitrato, com uma menor ambiguidade do que seria a análise dos sistemas isotópicos analisados separadamente.

Sendo o Boro um co-migrante do nitrato, é considerado um elemento “omnipresente”. A grande vantagem deste elemento face ao nitrato, é que a sua composição isotópica não se deixa afectar por processos de conversão (por exemplo a desnitrificação do nitrato). Portanto, os isótopos de boro podem ser usados para melhorar a identificação das fontes de poluição de nitrato no caso de existirem processos de atenuação natural, ou seja, processos naturais para combater ou remediar alguns tipos de poluição do solo e da água subterrânea. A composição de boro isotópico pode ainda fornecer informações valiosas em caso de múltiplas fontes e/ou processos de mistura do nitrato.

Bassett (1995) e Komor (1997) foram os pioneiros no uso de isótopos de B como traçadores de  $\text{NO}_3$  mas apenas Komor e Widory (2004) relatam as assinaturas de

isótopos de B relativamente à agricultura (por exemplo, estrume e fertilizantes sintéticos) combinando com isótopos de N do nitrato, a fim de distinguir as diferentes fontes de  $\text{NO}_3$  nas águas subterrâneas e superficiais.

A utilização combinada dos marcadores geoquímicos e isotópicos (N, B) fornecem um método sensível para a detecção de fontes de  $\text{NO}_3$  em águas contaminadas. Os isótopos de nitrato, sendo traçadores intrínsecos da molécula de  $\text{NO}_3$ , reflectem tanto as fontes como o destino de  $\text{NO}_3$  (por exemplo, desnitrificação) nas águas subterrâneas. Como os isótopos de B não são afectados pela desnitrificação, podem funcionar como assinatura das fontes de soluto, podendo no entanto fraccionar através de processos como a adsorção em minerais de argila.

## **6 Breves fundamentos teóricos dos métodos de análise aplicados e dos parâmetros físico-químicos obtidos**

Para a caracterização geoquímica das águas recorre-se normalmente à determinação dos parâmetros mineralização, pH, temperatura, dureza, alcalinidade, condutividade eléctrica,  $\text{CO}_2$  livre, bicarbonato, aniões e catiões, que a seguir se abordam de forma mais pormenorizada.

### **6.1 Mineralização**

A mineralização de uma água é, por definição, a massa de matéria inorgânica existente por litro de água (mg/L). A mineralização das águas naturais dá-se enquanto estas correm em aquíferos subterrâneos, onde ocorre o contacto com o meio geológico, as rochas.

A água da chuva é habitualmente muito pouco mineralizada, excepto em situações em que atrevesse zonas onde exista muita poeira em suspensão. A água de zonas calcárias é em compensação fortemente mineralizada já que as rochas calcárias se dissolvem com relativa facilidade. Em zonas florestais, nomeadamente nos charcos criados em locais onde há grande quantidade de matéria vegetal em decomposição, a mineralização é baixa e por norma ácida (estes factores estão, em geral, interligados). Já em zonas de savana, onde é comum uma grande variação sazonal da quantidade de água presente nos charcos, há alturas em que a mineralização é alta. Essas épocas correspondem aos períodos em que ocorre a evaporação da maior parte da água, ficando os sais dissolvidos para trás.

Existem vários factores que influencia o grau de mineração das águas, nomeadamente a temperatura das águas, o meio geológico atravessado e o tempo de permanência desse mesmo contacto.

## **6.2 pH**

pH representa um dos conceitos químicos mais interessantes pelas suas inúmeras aplicações no dia-a-dia, ou seja, sempre que é necessário ter em conta o carácter ácido (acidez) ou alcalino (alcalinidade) de um produto numa dada situação.

É no controlo de qualidade da água que este parâmetro apresenta maior relevância, em virtude da importância da água na alimentação e na saúde dos humanos e animais, no ambiente, em diversas indústrias químicas, biotecnológicas e farmacêuticas, na agricultura, piscicultura e em outras indústrias, pois a água é essencial para os processos químicos ou biológicos que neles têm lugar.

O pH, conceito proposto pelo dinamarquês Sorensen (1909), significa potência (p) de hidrogénio (H) e permite traçar o carácter ácido ou base que prevalece em meio aquoso, com valores compreendidos numa escala de 0 a 14. Para temperatura de 25 °C, um meio aquoso será ácido se tiver pH de 0 a 7, será básico se o pH for de 7 a 14 e será neutro para pH igual a 7.

## **6.3 Temperatura**

A temperatura é um dos parâmetros que apresenta maior importância na caracterização das águas visto que influencia na velocidade das reacções químicas, na solubilidade dos gases, na taxa de crescimento dos microrganismos, entre outras.

No que diz respeito à contaminação das águas verifica-se que com o aumento da temperatura diminui a solubilidade de gases dissolvidos, fazendo com que nos meses quentes de verão os níveis de oxigénio dissolvido nas águas poluídas sejam mínimos podendo mesmo levar ao esgotamento total do oxigénio e com isso a decomposição anaeróbia dos compostos orgânicos sulfatados, produzindo gás sulfídrico.

A temperatura da água é habitualmente superior à temperatura do ar, uma vez que o calor específico da água é maior do que o do ar.

## **6.4 Dureza**

De uma forma geral, designa-se águas duras aquelas que exigem muita quantidade de sabão para produzir espuma ou que dão origem a incrustações nas tubagens de água quente, nas panelas ou noutros equipamentos, nos quais a temperatura da água é elevada.



A dureza das águas naturais varia de zona para zona mas podemos assumir que por norma a dureza das águas superficiais é menor do que a das águas subterrâneas. Esta afirmação tem por base o facto da dureza de uma água reflectir a natureza das formações com as quais ele esteve em contacto.

Este parâmetro pode ainda ser classificado de duas formas distintas: dureza temporária (ou carbonatada) e dureza permanente (ou não-carbonatada). A primeira deve-se ao cálcio e ao magnésio que se encontram ligados aos bicarbonatos e que são eliminados quando a água é fervida. A dureza permanente tem por base o cálcio e o magnésio que se encontram associados aos sulfatos, cloretos, nitratos, etc., e que não são suprimidos quando a água é fervida.

A dureza total é então a soma da temporária com a permanente, a dureza é expressa em miligramas por litro (mg/L), mas também poderá ser representada por mili-equivalente por litro (meq/L) de  $\text{CaCO}_3$ , independentemente dos iões que estejam causando (Pedrosa e Caetano, 2002).

## 6.5 Alcalinidade

A alcalinidade corresponde ao total de substâncias presentes na água com a capacidade de neutralizarem ácidos. Dito de outra forma, é a quantidade de substâncias presentes na água que funcionam como tampão. Para uma melhor compreensão consideremos a seguinte situação: numa água quimicamente pura, ou seja, de  $\text{pH}=7$ , à qual se adicione uma pequena quantidade de ácido fraco, esta mudará o seu  $\text{pH}$  instantaneamente. No entanto numa água com uma certa alcalinidade, a adição de uma pequena fracção de ácido não provocará a elevação do seu  $\text{pH}$  porque os iões presentes irão neutralizar o ácido introduzido.

Num ambiente com abundância de material tampão, isto é, que apresente uma elevada alcalinidade, ele será mais estável e resistente às variações de  $\text{pH}$ . Com a introdução de volumes crescentes de ácidos essa sua capacidade tampão é consumida. Se o material geológico envolvente acrescentar algum material tampão, é possível que a alcalinidade possa ser eventualmente restaurada. A perda da capacidade tampão, mesmo que temporária, pode permitir que sejam atingidos níveis de  $\text{pH}$  perigosos para a vida aquática.

Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ). Outros iões, como cloretos, nitratos e sulfatos não contribuem para a alcalinidade. Estas três formas de alcalinidade na água (bicarbonatos, carbonatos, hidróxidos) é função do seu  $\text{pH}$ :

$\text{pH} > 9,4$ :	Hidróxidos e carbonatos;
$8,3 < \text{pH} < 9,4$ :	Carbonatos e bicarbonatos;
$4,4 < \text{pH} < 8,3$ :	Apenas bicarbonatos.

Segundo Clark & Fritz (1997), na maioria das águas naturais pode-se expressar o parâmetro alcalinidade pela concentração em carbonatos. Os mesmos autores referem ainda a possibilidade de existir também uma variedade de compostos e colóides que também contribuem para a alcalinidade.

Regra geral, as águas subterrâneas são alcalinas o que significa que, sendo os ácidos fortes raros nas águas naturais, a sua presença indica existência de contaminação. Nestes casos concretos, a contribuição da carga dos ácidos fortes pode ultrapassar a das bases e originar acidez (Domenico & Schwartz, 1990).

## 6.6 Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica da água representa a facilidade/dificuldade de passagem da electricidade na água. Os compostos orgânicos e inorgânicos contribuem ou interferem na condutividade, de acordo com a sua concentração na amostra e a correta representação da temperatura possui um factor decisivo na medição correta da condutividade eléctrica.

Os valores de condutividade eléctrica da água são utilizados como indicativos da qualidade da água, com a sua representação pelo Sistema Internacional em unidades miliSiemens por  $\text{cm}^2$  ( $\text{mS}/\text{cm}^2$ ) ou microSiemens por  $\text{cm}^2$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ).

Na conhecida “água destilada”, conceito de água isenta de outros componentes que não seja  $\text{H}_2\text{O}$ , a condutividade é praticamente zero  $\mu\text{S}/\text{cm}^2$  o que indica que a água é um isolante eléctrico. No entanto a água é um solvente universal e como tal com a interacção com o meio acaba por incorporar compostos gasosos na sua composição, como no simples contacto com o ar.

A condutividade eléctrica numa água é representada na sua maioria pelos sólidos dissolvidos na água, os quais se agrupam em dois tipos: compostos iónicos e catiónicos. Os primeiros (cargas negativas que possuem eléctrodos livres na camada de valência) são sólidos que se dissolvem em água e são qualificados como sendo cloretos, sulfatos, nitratos e fosfatos. As cargas positivas, ou seja, os compostos catiónicos também interferem na condutividade eléctrica da água e possuem catiões de sódio, magnésio, cálcio, ferro, alumínio e amónio. Assim, quando mencionamos a condutividade eléctrica de uma amostra estamos na realidade a quantificar uma enorme quantidade de compostos nela contida – uns positivos e outros negativos, que em solução permitem a passagem da electricidade. Os materiais orgânicos, como óleos, graxas, álcool não possuem a capacidade de conduzir electricidade. Desta forma, quando existem na forma dissolvida na água, a condutividade eléctrica é severamente reduzida.

Os bicarbonatos de cálcio e magnésio, quando dissolvidos na água, são facilmente identificados. Os bicarbonatos dissolvidos na água tornam a “água dura” – termo que define águas que não fazem espuma e que quando evaporadas deixam materiais sólidos nas superfícies, os carbonatos.

## 6.7 CO<sub>2</sub> livre

De uma forma geral, o gás carbónico (CO<sub>2</sub>) livre existente nas águas superficiais apresenta-se em concentrações menores de 10 mg/L, enquanto em águas subterrâneas pode existir em maior concentração. Este gás carbónico livre ocorre na água sob a forma de um gás dissolvido com as propriedades de um ácido – o ácido carbónico, muito instável mas comum em todas as águas. Podemos assumir então que o gás carbónico é o responsável pela acidez das águas naturais, já a acidez mineral e orgânica resulta de resíduos industriais. Esta acidez tem como desvantagem a corrosividade e como tal é fundamental conhecer o seu teor e por sua vez controla-lo. Perante este facto, é comum as águas utilizadas na indústria apresentem um pH acima de 8,3 pois acima deste pH não existe mais gás carbónico, reduzindo assim a sua agressividade.

As águas naturais, em geral, têm uma reacção alcalina, no entanto a acidez não é obrigatoriamente inoportuna. A importância da determinação da acidez prede-se ao facto da variação brusca da mesma poder significar o lançamento de algum resíduo industrial (ANDRADE E MACEDO, 1996).

## 6.8 Bicarbonato

O ião de bicarbonato é uma espécie química entre o carbonato e o ácido carbónico no que diz respeito à captação de protões, podendo se comportar como ácido (dando protões ao meio produzindo carbonato) ou como uma base (capturando os protões existentes no meio produzindo ácido carbónico). De uma forma geral, uma água será rica em bicarbonato visto que todos os equilíbrios se conduzem à sua formação.

O sistema carbonato/bicarbonato é o mais importante na química da água porque controla inúmeras reacções:

- Reacções ácido-base;
- Capacidade neutralização da água = equilíbrio ácido-base;
- Complexação de metais;
- Formação de precipitados;
- Metabolismo biológico.

Os iões carbonato e bicarbonato são responsáveis pela capacidade da solução de neutralizar ácidos.

Alcalinidade:

- Valores típicos bicarbonatos

Água chuva – 10 mg/L

Água superficial – < 200 mg/L

Água subterrânea – 1000 mg/L (para concentrações Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> baixas)

## 6.9 Aniões (Cromatografia Iónica)

A técnica mais utilizada para a análise de aniões é a Cromatografia Iónica (CI). Esta técnica separativa faz parte do conjunto das técnicas cromatográficas e utiliza duas fases, uma estacionária (dentro da coluna cromatográfica) e outra móvel, mais concretamente um líquido. A coluna cromatográfica na Cromatografia Iónica, responsável pela separação dos aniões, é normalmente constituída por resinas ou Zéolitos (GONÇALVES, 2001). Uma vez separados, os iões são identificados, detectados e quantificados.

Na Figura 14, encontra-se representado um diagrama esquemático com os principais componentes de um cromatógrafo iónico.

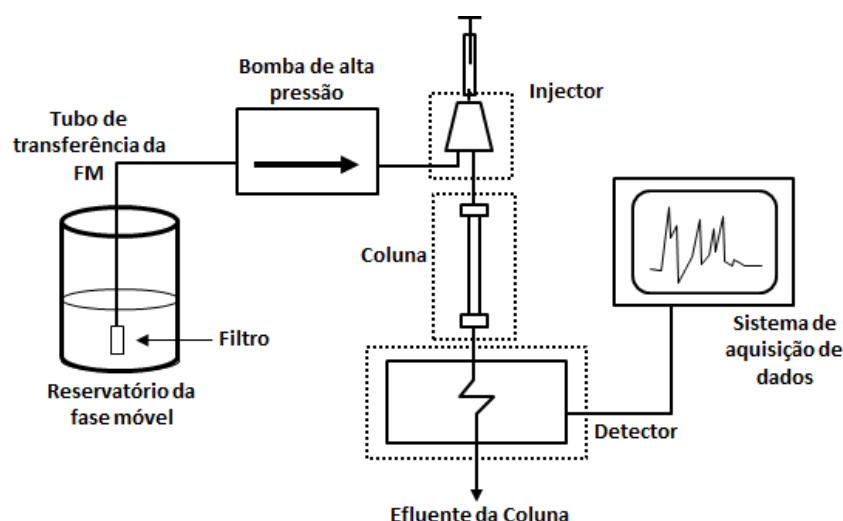


Figura. 14 Principais componentes de um cromatógrafo iónico.

O sistema é formado por um líquido eluente, uma bomba de alta pressão, um injetor de amostras, uma coluna cromatográfica e um detector de condutividade eléctrica com supressão química. Os eluentes utilizados podem variar consoante o objectivo da análise: aniões ou catiões.

Nas técnicas cromatográficas, os resultados são obtidos na forma de um cromatograma que representa o registo da área de cada pico em função do tempo de retenção ( $t_r$ ), sendo este o tempo que o composto está retido na coluna até atingir o detector.

A área de cada pico (gaussianos) é directamente proporcional à concentração do respectivo ião presente na solução analisada.

Em simultâneo com a análise das amostras, analisam-se soluções-padrão de cada elemento com concentração conhecida a fim de construir uma curva de calibração (área vs concentração) a partir da qual se obtêm, por interpolação, os resultados das amostras.

A CI é uma técnica extremamente eficiente e dependendo do tipo de coluna cromatográfica utilizada permite separar, numa única análise, um grande número de

constituintes da amostra (até pelo menos sete iões) o que torna esta técnica muito vantajosa termos de rapidez de análise.

## 6.10 Catiões (Espectrometria de Absorção Atómica)

A espectrometria de absorção atómica define-se, de uma forma geral, como um método espectro-analítico baseado na medida da energia absorvida, por um meio contendo átomos do elemento a determinar no estado fundamental, quando colocados no percurso de um feixe de radiação apropriado (na zona do visível e ultravioleta), proveniente de uma fonte de intensidade constante (RAMIREZ-MUNOZ, 1968)

Teoricamente, se um vapor contendo átomos do elemento a determinar no estado electrónico fundamental, é atravessado por um feixe luminoso da frequência de ressonância característica desse elemento, os átomos neutros do metal podem absorver-lo, passando a um estado excitado (WALTER SLAVIN, 1968). O processo de absorção ocorre preferencialmente aos comprimentos de onda correspondentes às linhas de ressonância de cada elemento, entendendo-se por linha de ressonância, o nível que representa a transição electrónica entre o estado fundamental e um estado mais elevado de energia (MARIA GONÇALVES, 1983).

A absorção é directamente proporcional à concentração de átomos neutros no feixe luminoso, descrito pela Lei de Beer (Eq. 7)

**Equação 7 Lei de Beer.**

$$A = abc$$

onde A – absorvância; a – coeficiente de proporcionalidade; b – espessura da célula; c – concentração.

Na prática, as amostras são analisadas contra curvas de calibração (absorvância vs concentração) construídas a partir de soluções-padrão com concentração conhecida.

Podem-se determinar por espectrometria de absorção atómica todos os elementos cujas linhas de ressonância se encontram na zona do espectro electromagnético que abrange o visível e ultravioleta.

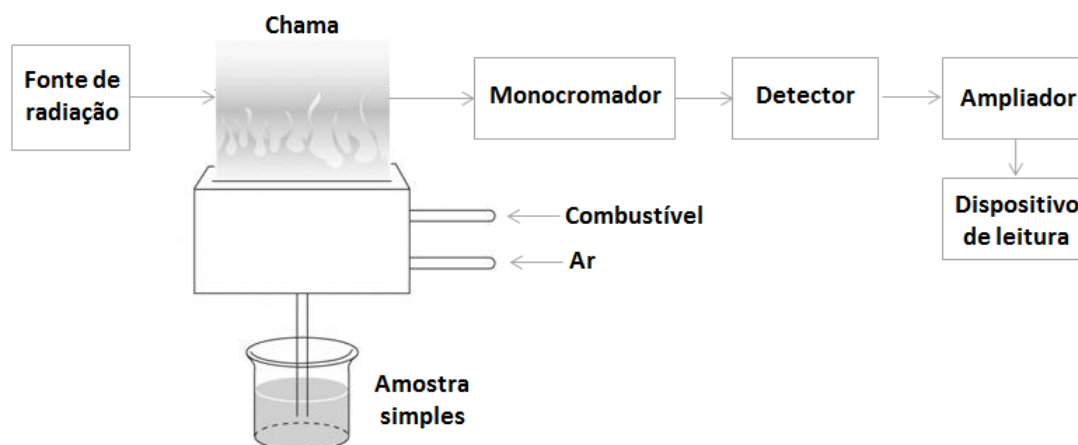


Figura. 15 Esquema do processo de espectrometria de absorção atômica (retirado de [www.ocw.upc.edu](http://www.ocw.upc.edu)).

Na Figura 15 estão representados os principais componentes de um espectrómetro de absorção atômica nomeadamente: sistema de emissão (fonte de radiação); sistema de absorção (chama, queimador, nebulizador, capilares e tubos de injeção da amostra); sistema de selecção espectral (monocromadores, cuja a função é isolar e seleccionar uma região estreita de comprimentos de onda); sistema de fotodeteção e sistema de medida de absorvância ou concentração.

As principais vantagens desta técnica são, elevada sensibilidade, rapidez, praticamente livre de interferências e, elevadas exactidão e precisão.

## 7 Metodologia de trabalho

### 7.1 Amostragem

A campanha de amostragem decorreu em 4 dias alternados ao longo de dois meses, Maio e Junho. Apesar de a campanha ter sido planeada para o início do ano, a intensa precipitação que ocorreu no inverno não permitiria uma amostragem representativa da realidade. A recolha incluiu um total de 18 amostras das quais 10 pertencem à rede de abastecimento público detido pela empresa Águas do Ribatejo, 4 foram recolhidas à superfície em 4 ribeiras distintas e as restantes em furos particulares dos quais tivemos autorização dos proprietários para fazer a recolha (Figura 16).

A recolha de amostra foi feita em cinco frascos de capacidades diferentes consoante o objectivo analítico:

- 1000ml → Análise hidroquímica: dureza cálcica, dureza total, alcalinidade, espectrometria de absorção atómica, cromatografia iónica
- 250ml → Análise hidroquímica: CO<sub>2</sub> livre;
- 100ml → Análise  $\delta^{15}\text{N}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  do ião nitrato;
- 100ml → Análise  $\delta^{11}\text{B}$ ;
- Microtubo → Análise isotópica:  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Uma vez que os parâmetros da temperatura, pH e condutividade eléctrica alteram muito quando se encontram em contacto com a atmosfera, procedeu-se à sua medição *in situ* logo após a recolha das amostras, fazendo uso de um *kit* portátil para o efeito.

Na Tabela 3 encontram-se todos os pontos de água considerados no trabalho com a respectiva localização e algumas informações captadas no local que se poderão vir a revelar importantes aquando da discussão dos dados obtidos.

**Tabela 2 Localização dos pontos de amostragem, suas respectivas categorias (águas de abastecimento público (A.P), particular e ribeiras) e observações de campo.**

AMOSTRA		TIPO DE AMOSTRA	LOCAL	OBS. CAMPO
1	JJ1	A.P	SABUGUEIRO	*
2	RA1	A.P	MUGE	CHEIRA A SULFURETOS; NUNCA FOI USADO, FALTAM ANÁLISES QUÍMICAS
3	FR1	A.P	GRANHO	*
4	CBR1	A.P	GLORIA	CHEIRA A SUINICULTURA
5	FR2	A.P	GLÓRIA	*
6	CBR1	A.P	MARINHAIS	*
7	FR3	A.P	VÁRZEA FRESCA	*
8	CBR1	A.P	FOROS	*
9	FR1	A.P	VALE QUEIMADO	*
10	AJ1	A.P	SALVATERRA	*
11	SR.CIPRIANO	Particular	GLÓRIA	SUINICULTURA
12	R. MAGOS	Ribeira	SALVATERRA	RIBEIRA
13	R. VALE DO ZEBRO	Ribeira	VÁRZEA FRESCA	RIBEIRA
14	R. MUGE	Ribeira	MUGE	RIBEIRA
15	R. LAMAROSA	Ribeira	GRANHO	RIBEIRA
16	MALHAPEDRA	Particular	MUGE	EXTRAÇÃO AREIA
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	Particular	RAPOSA	CASA AGRÍCOLA
18	CASA CADAVAL	Particular	MUGE	CASA AGRÍCOLA

\* não foi registada nenhuma informação relevante para o trabalho

A.P: Abastecimento público, pertencentes à empresa Águas do Ribatejo.



Figura. 16 Mapa do concelho de Salvaterra de Magos com a distribuição das amostras segundo o tipo de ponto de água.

## 7.2 Análise Química

Após a colheita foi necessário realizar as análises químicas no laboratório, trabalho esse mais demorado e minucioso mas que permite obter os resultados geoquímicos. Toda a análise química foi desenvolvida pela mestranda no Laboratório de Análise Química por Via Húmida e no Laboratório de Cromatografia Iónica e Absorção Atómica no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL).

Os métodos de análise química usados foram:

- $\text{CO}_2$ : titulação com Hidróxido de Sódio solução normal ( $\text{NaOH}$  1N), levando o pH até 8,3;
- Alcalinidade: titulação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,05 N até ao valor de pH 4,45 – 4,5;
- Dureza total: titulação em EDTA Titriplex, com  $\text{NH}_3$  e indicadores;
- Dureza cálcica: titulação com Titriplex III, com  $\text{NaOH}$  a 2M e com uma solução alcoólica de Murexida;
- Aniões ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ): Cromatografia Iónica;
- Catiões ( $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ): Absorção Atómica



No caso das análises realizadas por Cromatografia Iónica e por Espectrometria de Absorção Atómica, ao contrário dos restantes métodos, foi necessária uma diluição das amostras.

### **7.3 Análises isotópicas**

A análise de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  foram efetuadas no Laboratório SIIAF (StaBle Isotopes and Instrumental Analysis Facility) do Departamento de Biologia da FCUL, por Espectrometria de Massa de razões isotópicas em modo de fluxo contínuo (IRMS – CF). A precisão nos resultados é  $\leq 0,3 \text{ ‰}$ .

A análise isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  do ião nitrato foi realizada no Laboratório Environmental Isotope Laboratory, da Universidade de Waterloo no Canadá. Neste caso a técnica utilizada foi IRMS-EA, analisador elementar de espectrometria de Massa de razões isotópicas.

Por último, a análise de  $\delta^{11}\text{B}$  foi realizada nos Laboratórios da ALS Environmental, na Suécia. O método utilizado foi a espectrometria de emissão atómica (AES).

Os procedimentos destas análises não foram descritos com detalhe por estarem fora do âmbito desta tese.

## **8 Resultados e discussão**

### **8.1 Parâmetros Físico-Químicos e Espécies Dissolvidas**

Tal como foi referido anteriormente, foram medidos alguns parâmetros durante a campanha de amostragem. As Tabelas 4 e 5 mostram todos os dados obtidos da condutividade eléctrica, pH e temperatura para as 18 amostras recolhidas, estando estas separadas por subterrâneas e superficiais. Estes parâmetros contribuem para a caracterização das águas em estudo.

**Tabela 3** Parâmetros medidos *in situ* das amostras subterrâneas.

AMOSTRA		PARÂMETROS MEDIDOS NO CAMPO		
		CE (µs)	pH	T°C
1	JJ1	287,7	6,33	19,1
2	RA1	522,6	7,46	23,3
3	FR1	304,8	6,12	21,2
4	CBR1	263,1	5,79	21,7
5	FR2	343,3	6,67	24,0
6	CBR1	301,8	6,01	22,0
7	FR3	283,7	6,18	20,7
8	CBR1	456,3	7,26	23,0
9	FR1	532,4	7,15	22,0
10	AJ1	466,4	6,24	20,0
11	SR.CIPRIANO	362,1	5,39	20,0
16	MALHAPEDRA	181,3	5,33	20,5
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	160,2	5,94	19,8
18	CASA CADAVAL	492,6	7,12	22,9

**Tabela 4** Parâmetros medidos *in situ* para as amostras superficiais.

AMOSTRA		PARÂMETROS MEDIDOS NO CAMPO		
		CE (µs)	pH	T°C
12	R. MAGOS	502,0	6,93	21,0
13	R. VALE DO ZEBRO	451,7	6,54	21,0
14	R. MUGE	297,0	6,39	17,8
15	R. LAMAROSA	243,7	6,25	20,0

### 8.1.1 pH

O pH, de uma forma geral, das águas naturais apresenta valores entre 4 e 9 (Tabela 5 e 6). Águas com valores de pH inferiores a 3 estão normalmente associados a alteração de minerais sulfurosos que em geral são ácidos. As águas naturais com pH entre 4.5 e 7 incluem ácidos fracos, como o ácido carbônico, e alguma percentagem de ácidos orgânicos. Por último, águas que apresentam valores de pH elevados demonstram que a quimicidade é dominada pelos minerais presentes; quando não existe acidez, os carbonatos, silicatos e alumino-silicatos tendem a elevar o pH para valores de 9 a 10, e alguns casos atingem mesmo valores superiores (LANGMUIR, 1997).

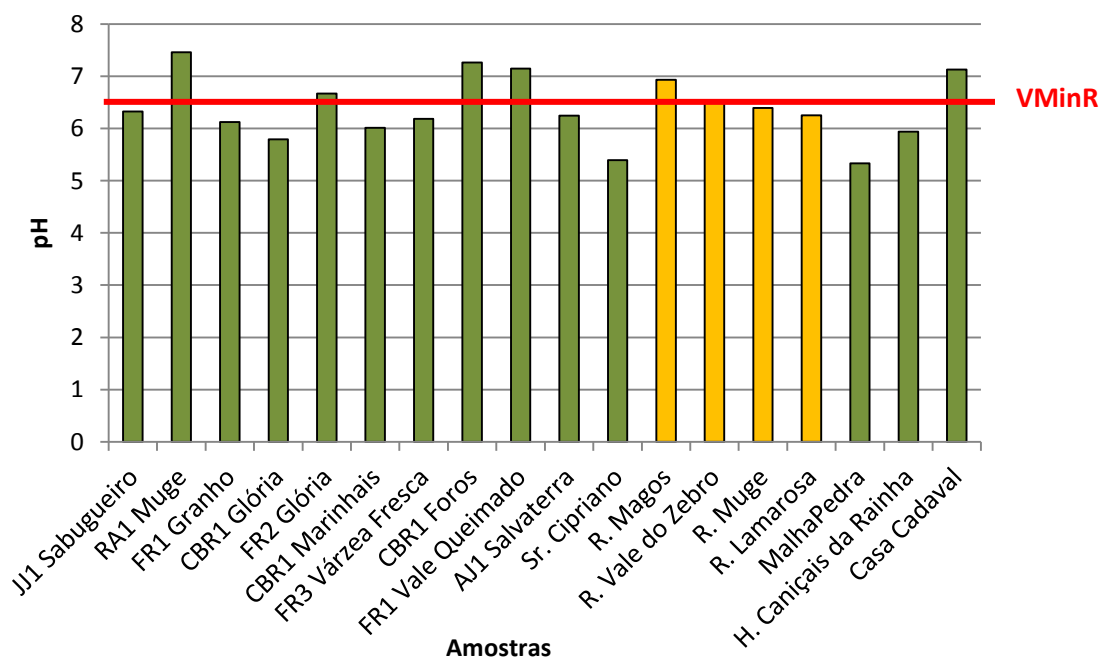
Na análise deste parâmetro foi utilizada a classificação referida anteriormente no ponto 6.2.

**Tabela 5 Classificação das amostras subterrâneas, relativamente ao pH.**

AMOSTRA		pH	Classificação
1	JJ1	6,32	Ácido
2	RA1	7,45	Básica
3	FR1	6,11	Ácido
4	CBR1 Glória	5,79	Ácido
5	FR2	6,66	Ácido
6	CBR1 Marinhais	6,00	Ácido
7	FR3	6,18	Ácido
8	CBR1 Foros	7,26	Básica
9	FR1	7,14	Neutro
10	AJ1	6,24	Ácido
11	SR.CIPRIANO	5,39	Ácido
16	MALHAPEDRA	5,33	Ácido
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	5,93	Ácido
18	CASA CADAVAL	7,12	Neutro

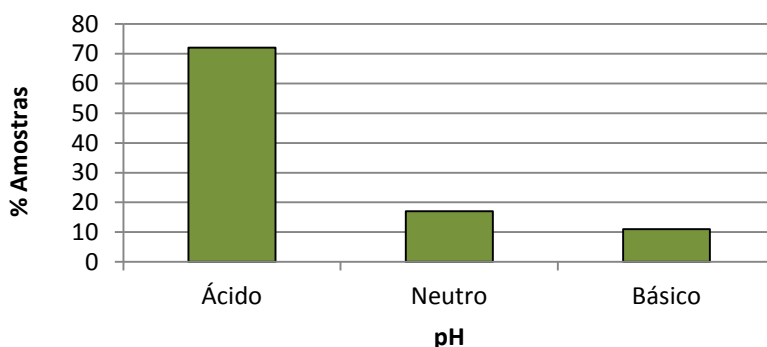
**Tabela 6 Classificação das amostras superficiais, relativamente ao pH**

AMOSTRA		pH	Classificação
12	R. MAGOS	6,93	Neutro
13	R. VALE DO ZEBRO	6,54	Ácido
14	R. MUGE	6,39	Ácido
15	R. LAMAROSA	6,25	Ácido



**Figura. 17 Representação gráfica dos valores de pH das amostras das águas recolhidas.**

Na Figura 17 encontra-se representado a amarelo as amostras superficiais referentes às quatro ribeiras analisadas. Apesar de apenas a Ribeira de Magos se encontrar acima do valor mínimo recomendado no que diz respeito ao pH, as restantes amostras superficiais apresentam valores muito próximo desse mesmo limite.



**Figura. 18** Representação da frequência das amostras por valores de pH.

Através da Figura 18 verifica-se que o valor de pH varia pouco entre amostras, sendo que a maioria apresenta valor de pH inferior a 7, ou seja, ácido. Das 18 amostras, três apresentam valor de pH muito próximo de 7 e como tal foram classificadas como neutras (FR1, Casa Cadaval e Ribeira de Magos) e duas foram classificadas como pH básico (RA1 e CBR1 Foros).

Relativamente à legislação em vigor e que foi já descrita no ponto 6.2, apenas 6 amostras se encontram acima do valor mínimo recomendado ( $V_{minR}$  – assinalado a vermelho na Figura 18) que se encontra entre  $\geq 6,5$  a  $\leq 9$ . As amostras com valores de pH acima do  $V_{minR}$  são RA1 (Muge), FR2 (Glória), CBR1 (Foros), FR1 (Vale Queimado), Ribeira de Magos e Casa Cadaval. Estes valores elevados sugerem que a quimicidade das águas em questão deve-se sobretudo aos minerais presentes nas águas. Tendo por base a localização das amostras referidos não é possível inferir nenhuma conclusão pois encontram-se dispersas pela mapa.

As restantes amostras apresentam valores de pH entre 5 e 7 e portanto incutem a possibilidade de conterem na sua composição ácidos fracos, como é o caso do ácido carbónico.

### 8.1.2 Temperatura

Mais um dos parâmetros que se analisa para a caracterização das águas é a sua temperatura. Devido à sua rápida alteração, é também medida *in situ* logo após a sua

colheita. A classificação utilizada está descrita na Tabela 7 e os valores obtidos em campo estão na tabela seguinte (Tabela 8).

**Tabela 7 Classificação da Temperatura °C (Herculano de Carvalho *et al.* 1961).**

TEMPERATURA (°C)	CLASSIFICAÇÃO
< 25 °C	Hipotermais
25 a 35 °C	Mesotermais
35 a 40 °C	Termais
> 40 °C	Hipertermais

**Tabela 8 Classificação da temperatura das amostras subterrâneas.**

AMOSTRA		°C	Classificação
1	JJ1	19,1	Hipotermais
2	RA1	23,3	Hipotermais
3	FR1	21,2	Hipotermais
4	CBR1 Glória	21,7	Hipotermais
5	FR2	24	Hipotermais
6	CBR1 Marinhais	22	Hipotermais
7	FR3	20,7	Hipotermais
8	CBR1 Foros	23	Hipotermais
9	FR1	22	Hipotermais
10	AJ1	20	Hipotermais
11	SR.CIPRIANO	20	Hipotermais
16	MALHAPEDRA	20,5	Hipotermais
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	19,8	Hipotermais
18	CASA CADAVAL	22,9	Hipotermais

**Tabela 9 Classificação da temperatura das amostras superficiais.**

AMOSTRA		°C	Classificação
12	R. MAGOS	21	Hipotermais
13	R. VALE DO ZEBRO	21	Hipotermais
14	R. MUGE	17,8	Hipotermais
15	R. LAMAROSA	20	Hipotermais

Todas as águas, sem excepção, são classificadas como Hipotermais, visto que os valores da temperatura medidos se encontram abaixo dos 25 °C.

Tendo em conta que não é conhecida a profundidade dos pontos de água analisados não é possível utilizar esse argumento para justificar os resultados obtidos. No entanto é importante referir que em todos os dias das campanhas de amostragem, o calor atmosférico que se fazia sentir era enorme (rondava os 30 °C) e como tal as condições

climatéricas podem justificar a classificação de água “morna” na maioria das águas. A temperatura atmosférica pode ainda provocar o aquecimento da canalização que conduz as águas até à superfície e por consequência aumentar a temperatura das mesmas. A Ribeira de Muge, das ribeiras analisadas, é das que apresenta maior fluxo de água. Este facto pode justificar a temperatura ligeiramente mais baixa, visto que as águas não estão estagnadas e como tal não têm possibilidade de aquecer.

### 8.1.3 Condutividade eléctrica

Tal como já foi mencionado, os valores da condutividade eléctrica representam a carga mineral presente na água, isto é, a geologia local ou regional. A Tabela 10 classifica os diversos tipos de água de acordo com a condutividade eléctrica. Toda a discussão e conclusão associada a este parâmetro teve por base esta mesma tabela.

**Tabela 10** Classificação da água com base na Condutividade Eléctrica (Villas, M. 2013).

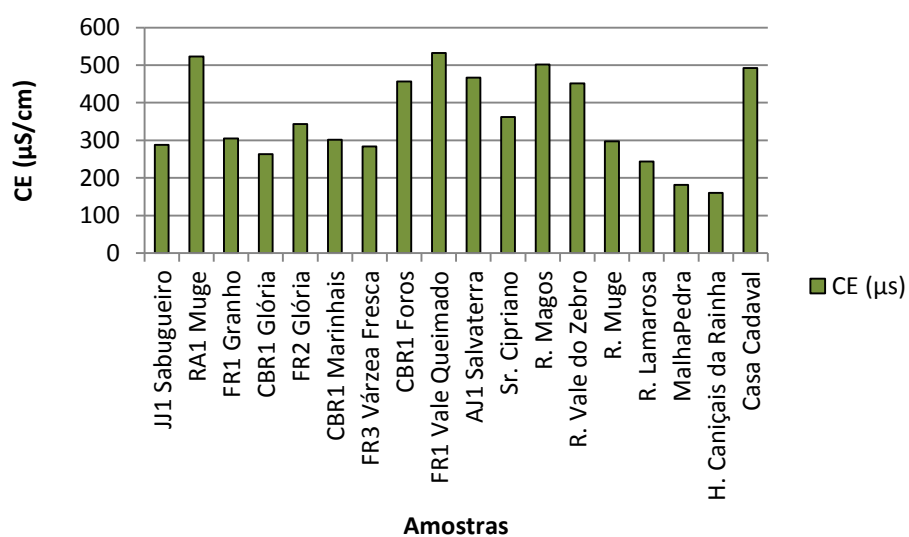
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	TIPO DE ÁGUA
<b>0,5 – 3</b>	Água destilada
<b>&lt; 15</b>	Pura água da chuva
<b>0 – 800</b>	Rios de água doce
<b>800 – 1600</b>	Água de rio marginal
<b>1600 – 4800</b>	Água salobra
<b>&gt; 4.800</b>	Água salina
<b>51.500</b>	Água do mar
<b>100 – 10.000</b>	Águas industriais

**Tabela 11** Classificação das amostras subterrâneas com base na CE.

	AMOSTRA	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Classificação
1	JJ1	287,7	Rio de água doce
2	RA1	522,6	Rio de água doce
3	FR1	304,8	Rio de água doce
4	CBR1 Glória	263,1	Rio de água doce
5	FR2	343,3	Rio de água doce
6	CBR1 Marinhais	301,8	Rio de água doce
7	FR3	283,7	Rio de água doce
8	CBR1 Foros	456,3	Rio de água doce
9	FR1	532,4	Rio de água doce
10	AJ1	466,4	Rio de água doce
11	SR.CIPRIANO	362,1	Rio de água doce
16	MALHAPEDRA	181,3	Rio de água doce
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	160,2	Rio de água doce
18	CASA CADAVAL	492,6	Rio de água doce

**Tabela 12 Classificação das amostras superficiais com base na CE.**

	AMOSTRA	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Classificação
12	R. MAGOS	502,0	Rio de água doce
13	R. VALE DO ZEBRO	451,7	Rio de água doce
14	R. MUGE	297,0	Rio de água doce
15	R. LAMAROSA	243,7	Rio de água doce



**Figura. 19 Condutividade eléctrica das amostras.**

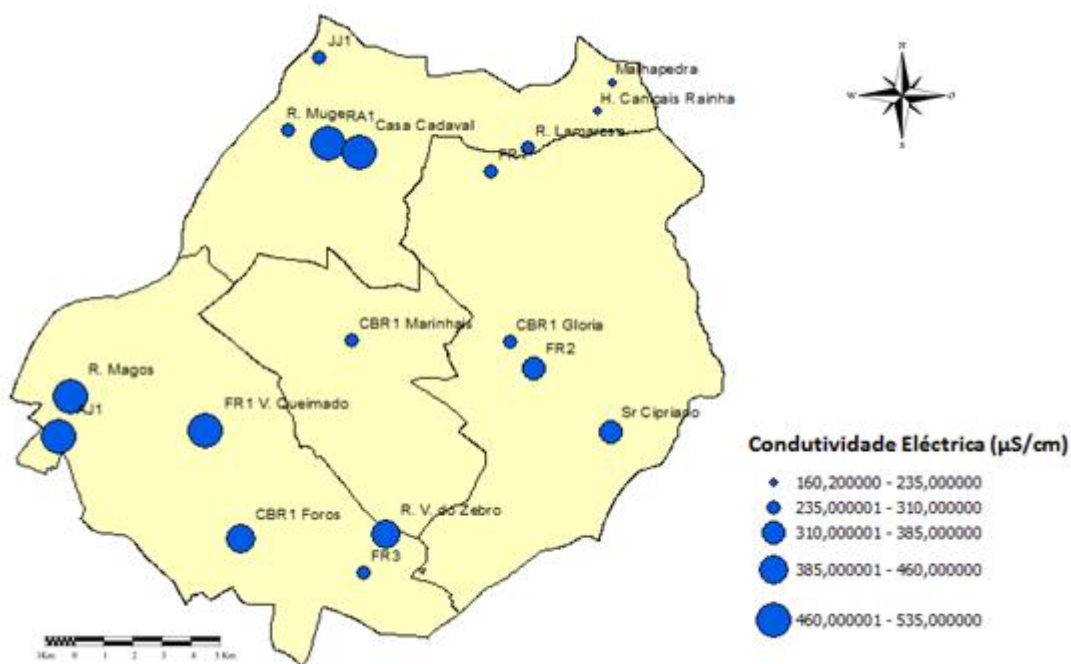


Figura. 20 Distribuição espacial da condutividade eléctrica (µS/cm).

Tendo em conta os valores obtidos (Tabela 10 e 11), e apesar de bastante variáveis, todas as amostras encontram-se no patamar “rio de água doce”. De acordo com a legislação da qualidade da água para consumo humano, o valor máximo admitido para a condutividade eléctrica seria de 2500 µS/cm e portanto todos os pontos de água analisados apresentam valores de CE aceitáveis do ponto de vista de qualidade (Figura 21).

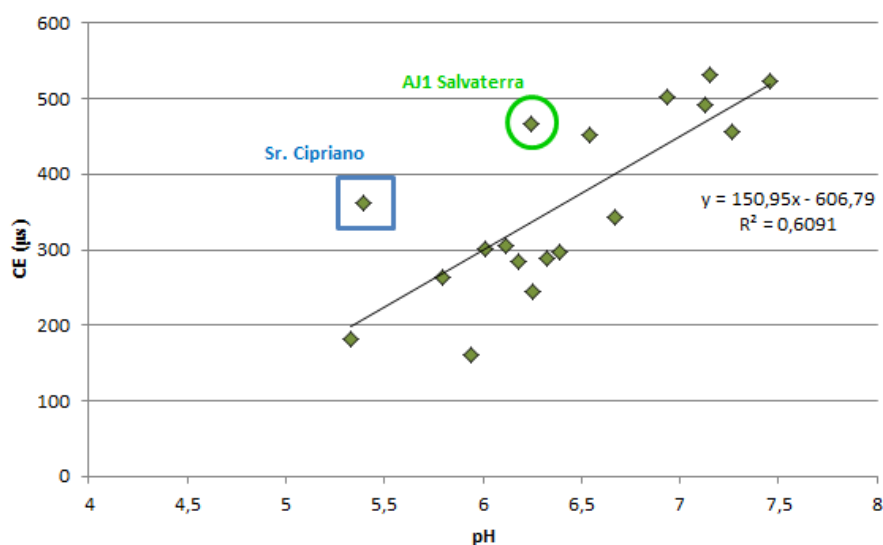


Figura. 21 Correlação entre condutividade eléctrica e o pH das amostras de água analisadas.



É comum recorrer a este tipo de correlação visto que a CE das águas está directamente relacionada com a mineralização das águas (Figura 23). Neste caso concreto, verifica-se que a correlação entre pH e Condutividade Eléctrica é baixa ( $R^2 \approx 0.61$ ) o que significa que poderão estar envolvidos outros factores responsáveis pela mineralização das águas, para além da dissolução de minerais. Estes factores externos podem ser de origem doméstica e agrícola com a introdução de alguns cloretos, sulfatos e nitratos. Após uma análise mais detalhada, verificou-se que as amostras Sr. Cipriano e AJ1 são em parte responsáveis pelo desvio da recta pois a sua eliminação no gráfico aumenta o valor de correlação de 0,61 para 0,82. Quando a correlação neste tipo de gráfico é baixa, indica a possibilidade de existir outros factores, para além da dissolução de minerais, a contribuir para a mineralização das águas, nomeadamente contaminações de origem doméstica e agrícola com a introdução de alguns cloretos, sulfatos e nitratos. Esta hipótese pode explicar o desvio da recta, provocado pelas duas amostras marcadas a vermelho e verde.

#### 8.1.4 Dureza

Tal como já foi mencionado no ponto 6.4, a dureza é das características químicas mais importantes na classificação de uma água visto que pode afectar consideravelmente o uso doméstico e industrial. Considera-se que a dureza total é a quantidade de carbonato de cálcio equivalente ao teor de cálcio e magnésio (HERAS, 1976).

Hera (1976) classificou as águas de acordo com a sua dureza. Os valores considerados pelo mesmo autor encontram-se descritos na Tabela 13.

**Tabela 13** Classificação das águas com base na dureza total de acordo com Heras (1976).

DUREZA TOTAL (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	CLASSIFICAÇÃO
< 60	Águas brandas
60 – 100	Águas ligeiramente duras
100 – 200	Águas moderadamente duras
> 200	Água muito dura

A aplicação desta tabela às amostras recolhidas neste trabalho conduz à classificação apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 Classificação das amostras relativamente à dureza total, de acordo com Heras (1976).

	AMOSTRA	DUREZA TOTAL (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Classificação
1	JJ1	85	Água ligeiramente dura
2	RA1	44	Água branda
3	FR1	61	Água ligeiramente dura
4	CBR1 Glória	46	Água branda
5	FR2	73	Água ligeiramente dura
6	CBR1 Marinhais	99	Água ligeiramente dura
7	FR3	79	Água ligeiramente dura
8	CBR1 Foros	38	Água branda
9	FR1	44	Água branda
10	AJ1	86	Água ligeiramente dura
11	SR.CIPRIANO	101	Água moderadamente dura
12	R. MAGOS	188	Água moderadamente dura
13	R. VALE DO ZEBRO	96	Água ligeiramente dura
14	R. MUGE	124	Água moderadamente dura
15	R. LAMAROSA	132	Água moderadamente dura
16	MALHAPEDRA	32	Água branda
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	30	Água branda
18	CASA CADAVAL	66	Água ligeiramente dura

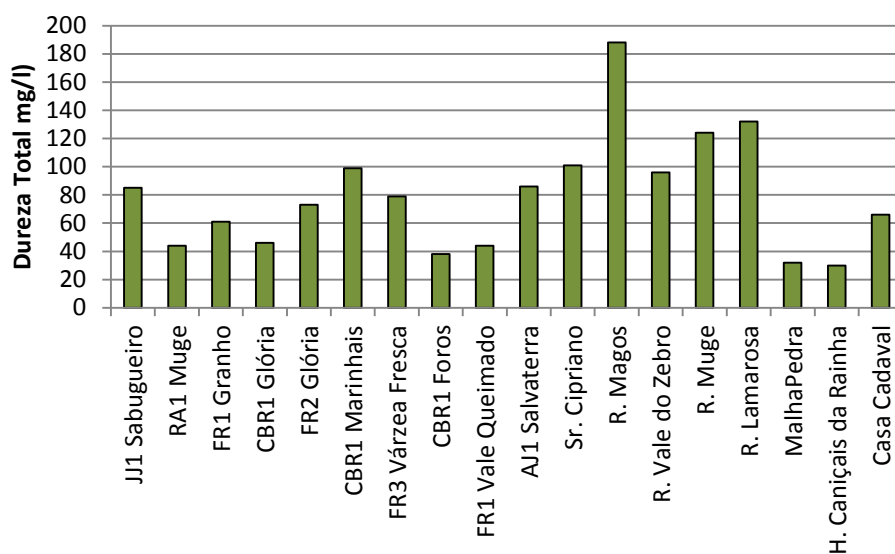


Figura. 22 Dureza total das amostras

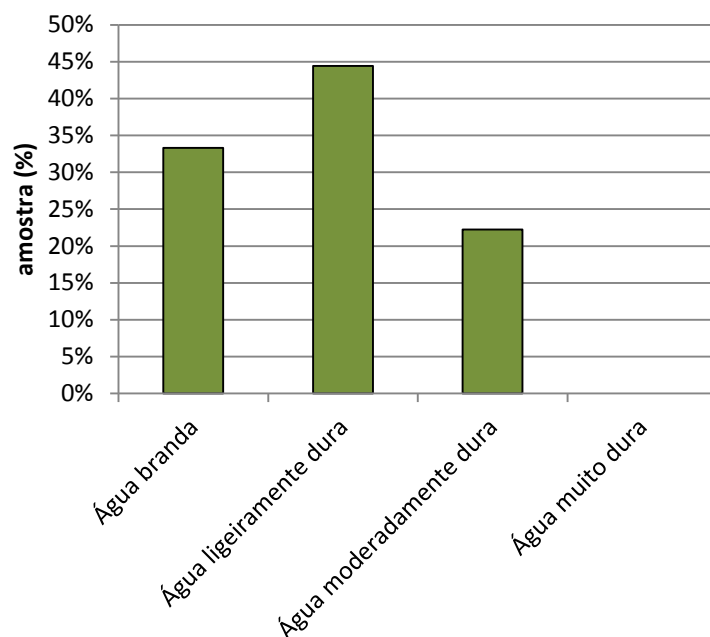


Figura. 23 Representação percentual da dureza das amostras.

As águas analisadas (Figura 22) são maioritariamente ligeiramente duras a moderadamente duras, com 44 e 33 % respectivamente, existindo alguma percentagem (cerca de 22 %) de águas moderadamente dura (Figura 23). Estes valores resultam das características mineralógicas que conferem às águas maior concentração de cálcio, magnésio, sódio, potássio e bicarbonato, que conduzem a valores também mais elevados da dureza total.

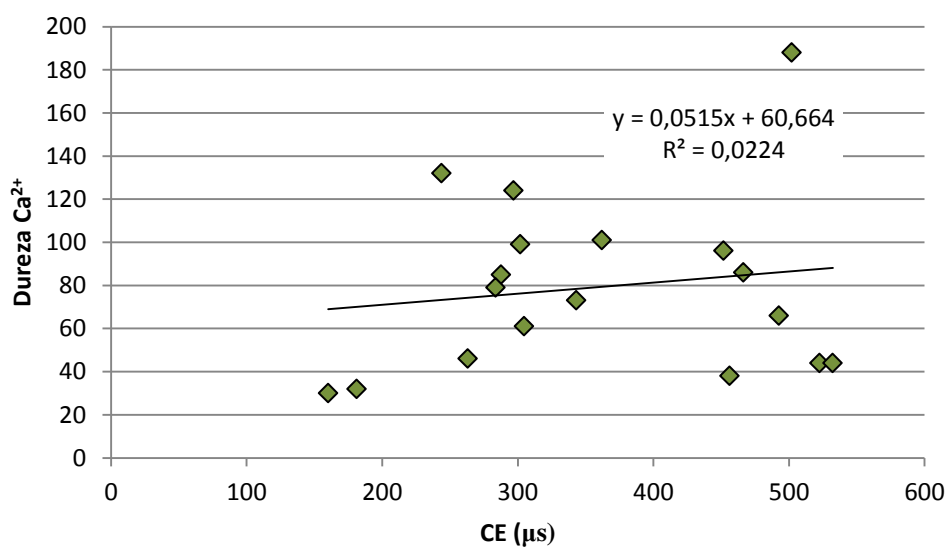


Figura. 24 Correlação entre dureza total e condutividade eléctrica das amostras.

A correlação entre a dureza total e a condutividade eléctrica (Figura 24) relativamente às amostras de água recolhidas é muito baixa. Esta baixa correlação indica que os iões de cálcio e de magnésio pouco influenciam na mineralização das águas analisadas.

### 8.1.5 Alcalinidade

A água pura com alcalinidade igual a zero corresponde ao ponto de referência na definição de alcalinidade. Como já foi referido anteriormente, o aumento da alcalinidade através de uma base forte conduz a um aumento do pH. A alcalinidade total de uma água é expressa em mg/L de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

A Tabela 15 mostra a classificação das águas de acordo com os valores da alcalinidade.

**Tabela 15 Capacidade tampão (Serviço Geológico Americano).**

ALCALINIDADE (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	CLASSIFICAÇÃO
< 10	Baixa capacidade tampão
20 a 200	Boa capacidade tampão

As amostras recolhidas apresentam os valores para a alcalinidade que estão apresentadas na Tabela 16.

**Tabela 16 Alcalinidade das amostras.**

AMOSTRA		ALCALINIDADE (mg/L $\text{CaCO}_3$ )
1	JJ1	41
2	RA1	90
3	FR1	86
4	CBR1 Glória	58
5	FR2	103,5
6	CBR1 Marinhas	111
7	FR3	80,5
8	CBR1 Foros	123,5
9	FR1	129
10	AJ1	78
11	SR.CIPRIANO	73,5
12	R. MAGOS	161
13	R. VALE DO ZEBRO	52
14	R. MUGE	146
15	R. LAMAROSA	168
16	MALHAPEDRA	35
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	61
18	CASA CADAVAL	122

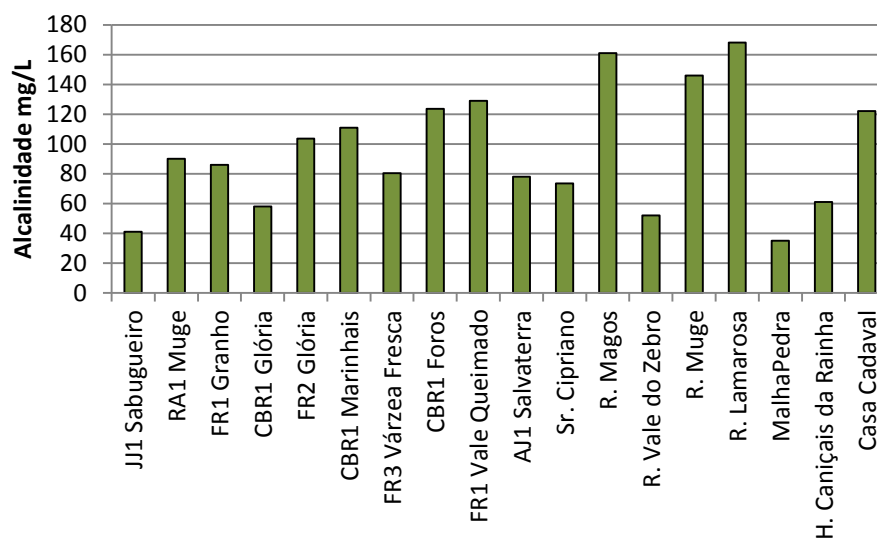


Figura. 25 Valores de alcalinidade para as amostras recolhidas.

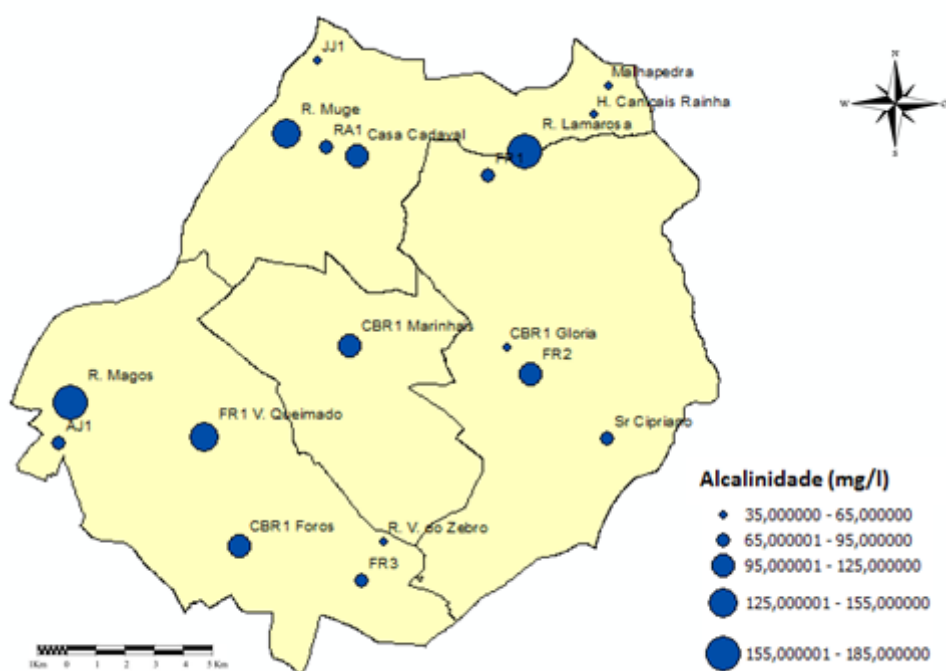
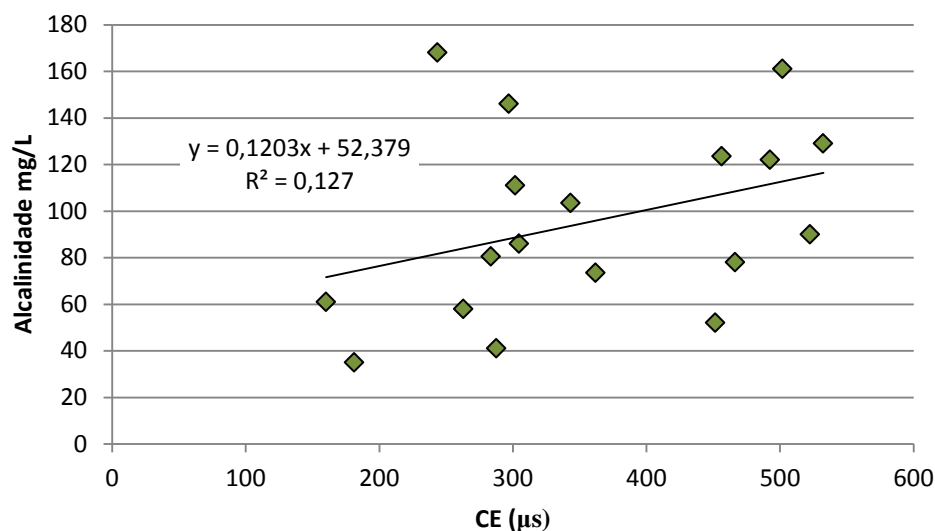


Figura. 26 Valores da Alcalinidade com a localização das amostras.

Fazendo a análise da Figura 25 verifica-se que existe uma variação considerável no que diz respeito á alcalinidade das amostras analisadas, sendo o valor mínimo obtido referente a amostra da pedra Malhapedra com 35 mg/l e o valor mais alto foi obtido na ribeira da Lamarosa com 168 mg/l (Figura 26). No entanto, com a análise das Tabelas 15 e 16 verifica-se que todas as amostras apresentam boa capacidade tampão, ou seja, boa capacidade de neutralizar ácidos.



**Figura. 27** Correlação entre alcalinidade e condutividade eléctrica das amostras.

Na maioria das águas naturais, a alcalinidade pode ser expressa pela concentração em carbonatos, no entanto existe uma variedade de compostos e coloídes que também contribuem para a alcalinidade (CLARK & FRITZ, 1997).

Analisando a Figura 27, verifica-se que a correlação entre os dois parâmetros considerados é baixa, o que significa que o ião carbonato pouco influencia a mineralização das águas analisadas.

#### 8.1.6 CO<sub>2</sub> livre

A concentração deste elemento situa-se frequentemente, entre 1 e 30 mg/L, correspondendo os valores baixos a águas em contacto com a atmosfera. Em aquíferos profundos, em que existe geração de CO<sub>2</sub> (oxidação de matéria orgânica, origem vulcânica, entre outros) e com pressões elevadas, podem existir águas com teores de CO<sub>2</sub> até cerca de 1500 mg/L (CUSTÓDIO & ILAMAS, 1976).

Tabela 17 Valor de CO<sub>2</sub> das amostras de água analisadas.

Amostras		CO <sub>2</sub>
1	JJ1	3.2
2	RA1	0.4
3	FR1	3.6
4	CBR1 Glória	2.6
5	FR2	2.2
6	CBR1 Mariniais	3.8
7	FR3	2.8
8	CBR1 Foros	1.2
9	FR1	0.8
10	AJ1	3.2
11	SR.CIPRIANO	3.6
12	R. MAGOS	2.4
13	R. VALE DO ZEBRO	5
14	R. MUGE	1.4
15	R. LAMAROSA	2.2
16	MALHAPEDRA	5.2
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	3
18	CASA CADAVAL	2.2

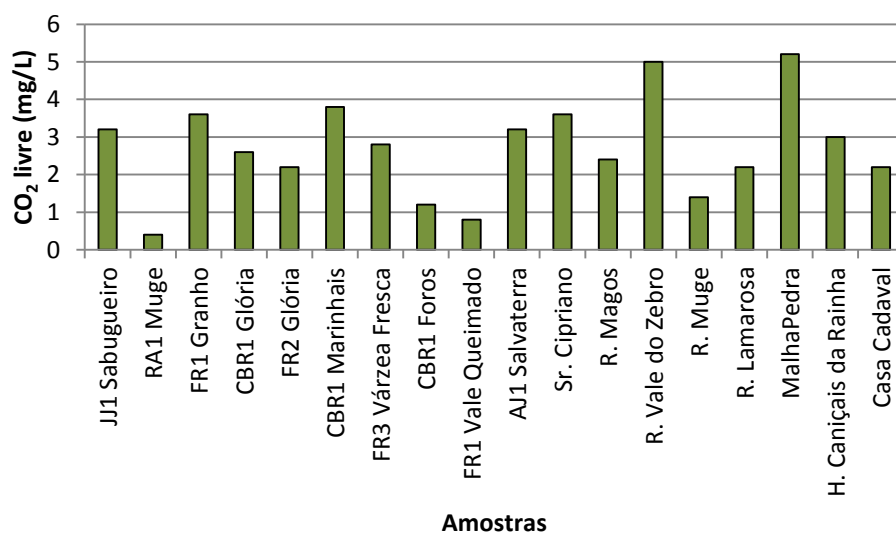


Figura. 28 Dióxido de carbono livre nas amostras de água analisadas.

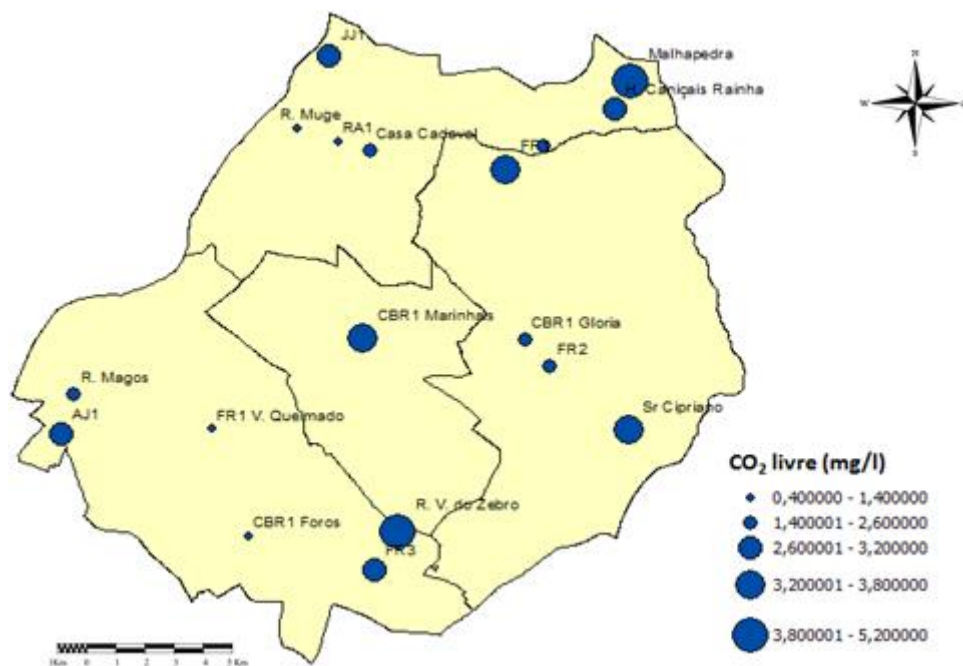


Figura. 29 Distribuição espacial das concentrações de CO<sub>2</sub> livre nas amostras.

Os valores obtidos de CO<sub>2</sub> livre são bastante variáveis (Tabela 17), tendo como valor mínimo a amostra RA1 Muge com apenas 0,4 mg/l e o valor máximo foi obtido com a análise da amostra da pedreira Malhapedra, 5,2 mg/l. Constatase portanto que o valor médio de CO<sub>2</sub> é aproximadamente 2,7 mg/l.

Os valores de CO<sub>2</sub> analisados (Figura 28 e 29) devem de ser encarados com algumas reservas, devido à elevada sensibilidade deste parâmetro. A quantificação de CO<sub>2</sub> não foi efectuada *in situ* e, como tal, os valores de concentração obtidos poderão ser influenciados pelas características de acondicionamento das amostras de água recolhidas.

Tabela 18 Relação entre pH e CO<sub>2</sub> livre.

pH	Presença de CO <sub>2</sub> livre
> 8,2	Ausente
8,2 < pH < 4,5	Acidez carbónica
> 4,5	Ácidos minerais fortes

É ainda possível correlacionar a presença de CO<sub>2</sub> livre com o valor de pH. Com base na Tabela 18 e recorrendo novamente à Tabela 5 e 6, verifica-se que para valores de pH entre 4,5 e 8,2 é habitual uma acidez carbónica nas águas.

Apesar da importância deste parâmetro, a sua análise deverá ser feita com bastante cuidado e mantendo sempre algumas reservas. A análise do CO<sub>2</sub> não é realizada *in situ*,



ou seja, existe a possibilidade de deteriorização da amostra durante o transporte e a sua permanência em laboratório até a data da análise.

### 8.1.7 Bicarbonato

Tal como já foi indicado, pode-se classificar as águas tendo em conta o valor de alcalinidade: água da chuva – 10 mg/l; água superficial < 200 mg/l; água subterrânea – 1000 mg/l.

**Tabela 19** Ião bicarbonato nas amostras das águas analisadas.

AMOSTRA		HCO <sup>3-</sup> (mg/L)
1	JJ1	50,02
2	RA1	109,80
3	FR1	104,92
4	CBR1 Glória	70,76
5	FR2	126,27
6	CBR1 Marinhas	135,42
7	FR3	98,21
8	CBR1 Foros	150,67
9	FR1	157,38
10	AJ1	95,16
11	SR.CIPRIANO	89,67
12	R. MAGOS	196,42
13	R. VALE DO ZEBRO	63,44
14	R. MUGE	178,12
15	R. LAMAROSA	204,96
16	MALHAPEDRA	42,70
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	74,42
18	CASA CADAVAL	148,84

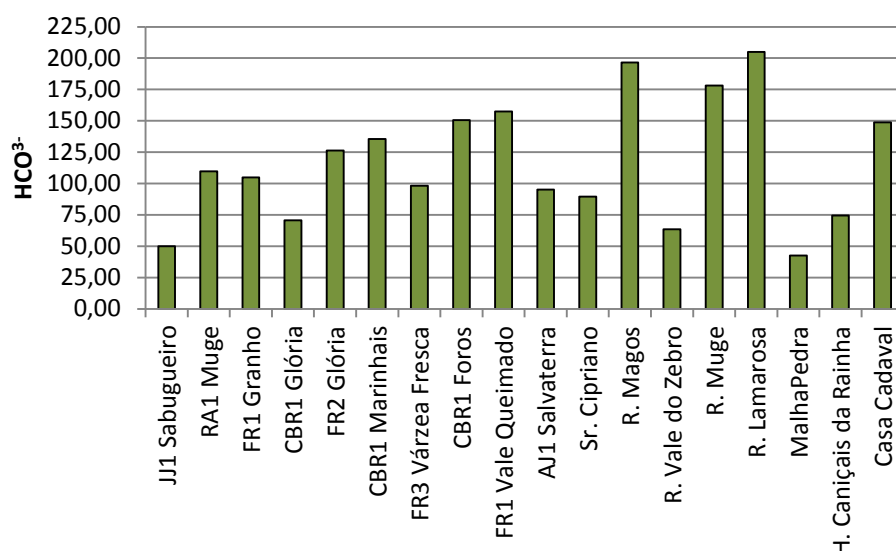


Figura. 30 Ião bicarbonato presente nas amostras de água analisadas.

Tendo em conta que apenas 4 amostras representam exactamente águas superficiais (Tabela 19 e Figura 30), todos os valores obtidos de alcalinidade sugerem que as 18 amostras caiem no patamar da classificação de água superficial. Considerando que, à excepção das ribeiras, todas as amostras foram recolhidas em profundidade, estes valores sugerem que são águas com pouco tempo de permanência no subsolo, não apresentando por isso características inerentes a esse facto.

### 8.1.8 Aniões

No estudo realizado foram analisados os aniões mais importantes, como o bicarbonato, cloreto, nitrato e nitrito (Tabela 20). Nesta fase do trabalho existe uma lacuna importante: ausência da análise do ião Sulfato. A primeira análise efectuada no cromatografo foi realizada com um nível de sensibilidade que não permitiu a detecção das concentrações do ião sulfato. Aquando da repetição de nova análise para analisar SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, parte do aparelho encontrava-se inoperacional, mais concretamente o integrador. Por essa razão não foi possível analisar o ião sulfato.

Tabela 20 Valores dos aniões das amostras.

	AMOSTRA	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	JJ1	5,38	115,05	*	*
2	RA1	9,10	18,17	*	*
	FR1	3,76	37,96	*	*
4	CBR1 Glória	1,28	38,28	*	54,18
5	FR2	8,14	37,14	*	*
6	CBR1 Marinhaís	3,08	10,70	*	*
7	FR3	3,38	35,30	*	62,27

8	CBR1 Foros	17,50	17,29	*	*
9	FR1	8,91	18,52	0,30	*
10	AJ1	4,46	52,25	*	101,36
11	SR.CIPRIANO	1,42	61,87	*	15,80
12	R. MAGOS	16,30	39,73	*	71,82
13	R. VALE DO ZEBRO	13,86	61,22	*	30,15
14	R. MUGE	2,74	42,00	*	8,45
15	R. LAMAROSA	3,13	31,76	4,67	10,31
16	MALHAPEDRA	1,13	28,28	*	*
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	2,05	11,78	*	*
18	CASA CADAVAL	23,25	31,81	*	*

\* Valores de concentração abaixo do limite detectável.

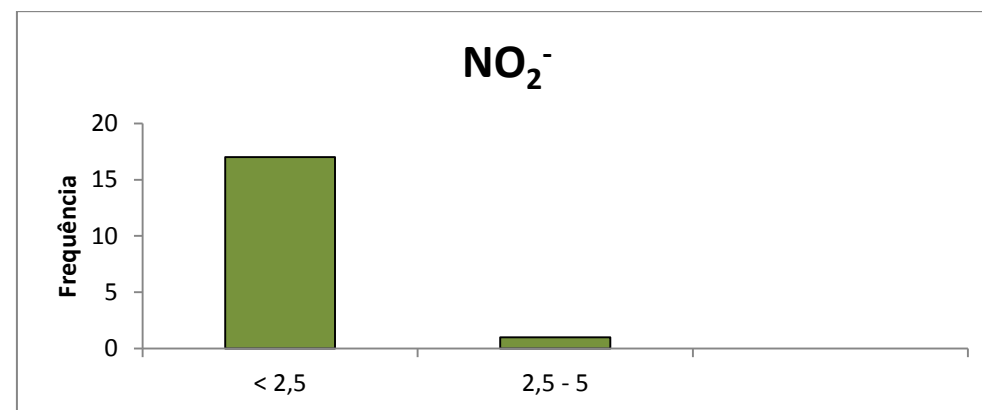
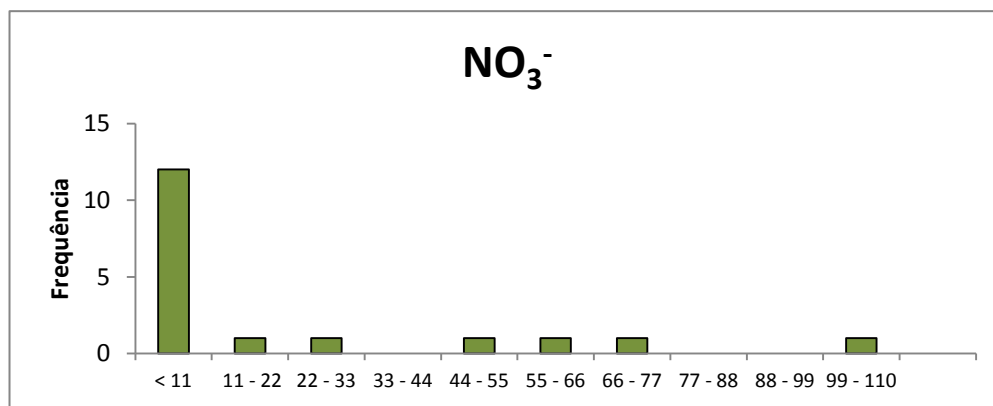
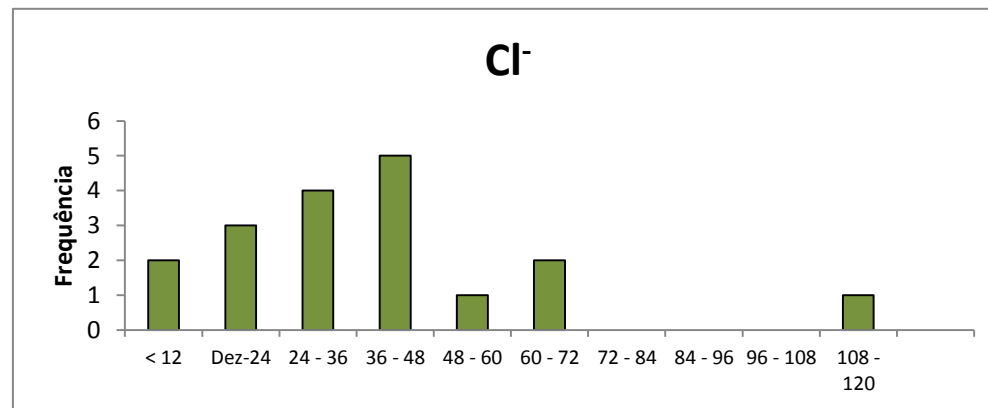
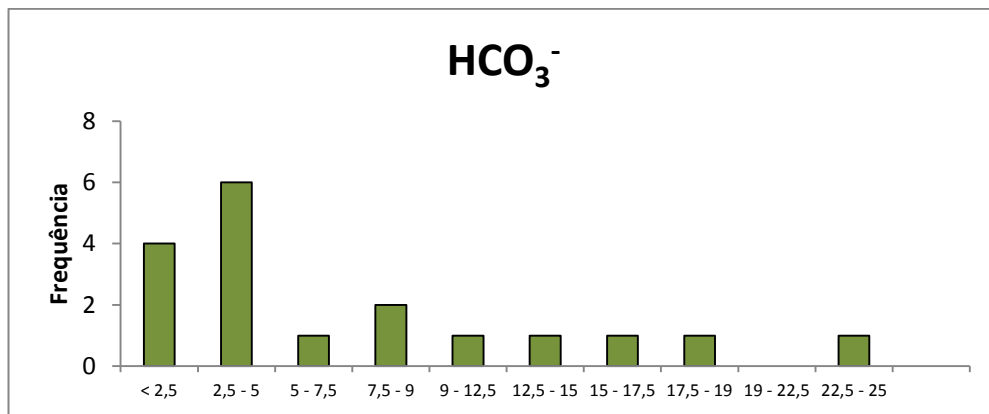


Figura. 31 Histogramas representativos dos concentrações dos aniões das amostras.

Recorrendo aos valores obtidos, realizou-se uma análise estatística a partir da qual se obteve os histogramas da Figura 31.

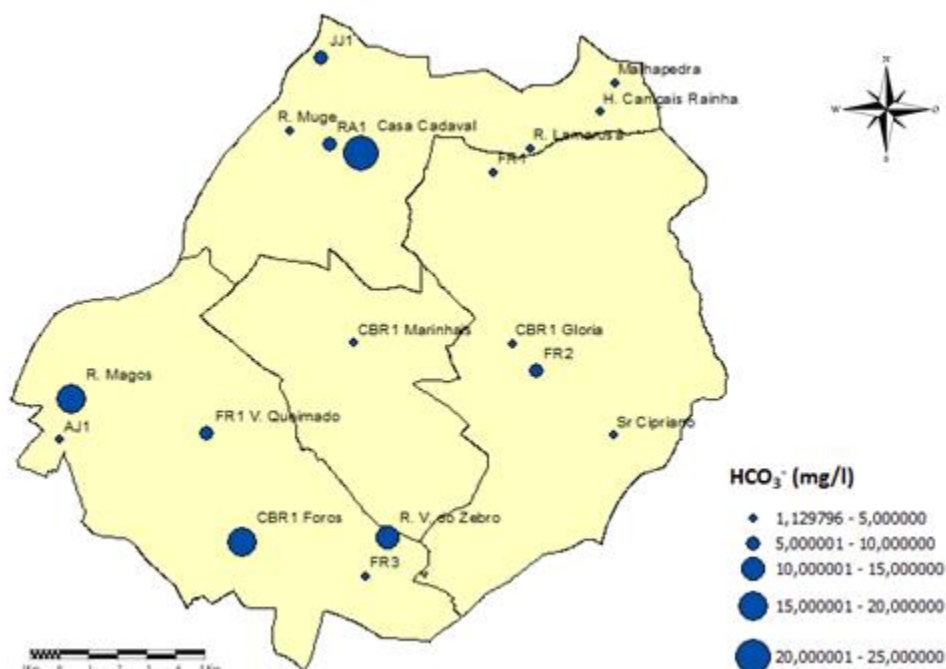


Figura. 32 Concentração do ião bicarbonato de acordo com a localização das amostras.

Para o bicarbonato, o valor médio é da ordem dos 4,2 mg/l e apresenta um desvio-padrão de cerca de 6,32 mg/l, o que indica a elevada dispersão dos valores de concentração neste ião, nas diferentes amostras analisadas (Figura 32). Observando a tabela referente aos valores de bicarbonato presentes nas amostras, verifica-se que das 18 amostras, 14 apresentam valores < a 10 mg/l de  $\text{HCO}_3^-$  e em oposição os restantes 4 pontos (CBR1 Foros, Ribeira de Magos, Ribeira vale do Zebro e Casa Cadaval) apresentam um valor médio de 17,7 mg/l de  $\text{HCO}_3^-$ . Apesar desta distinção, os valores do ião de bicarbonato são em geral baixos e como tal a mineralização apresentada pelas amostras recolhidas terá pouca influência deste ião.

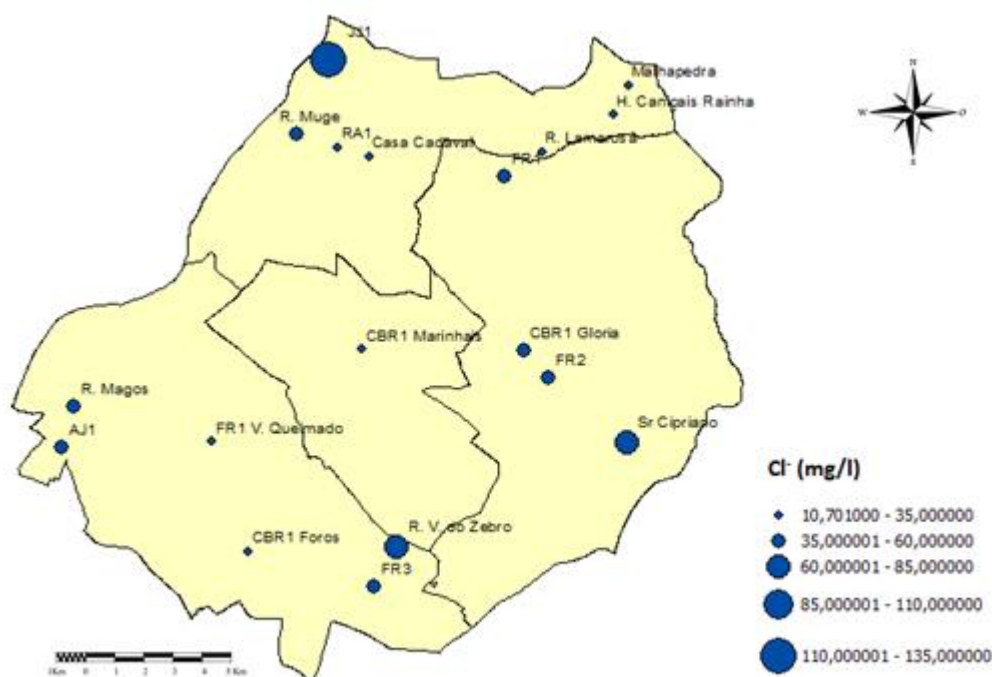


Figura. 33 Concentração do ião cloreto de acordo com a localização das amostras.

Os cloretos apresentam um valor médio de 36,2 mg/l, sendo que o valor máximo de 115,01 mg/l (JJ1 Sabugueiro). Dos valores obtidos destaca-se os pontos JJ1 Sabugueiro (115,01 mg/l), Sr Cipriano (61,8 mg/l) e Ribeira Vale do Zebro (61,2 mg/l) por se tratarem das amostras com valores maiores de cloretos. Estes pontos correspondem a abastecimento público, privado e ribeira, respectivamente. Estes valores destacam-se dos restantes (Figura 33) e existem diversas explicações para este facto. Pode resultar efectivamente de contaminação ou de características químicas conferidas pela formação explorada (no caso dos furos). No caso concreto da ribeira Vale do Zebro, o facto de corresponder a um ambiente de sedimentação, pode abranger sedimentos com maior concentração em sais e assim atribuírem às águas armazenadas teores em cloreto superiores. No que diz respeito à legislação da água para Consumo Humano, verifica-se que todas as amostras, relativamente ao ião de cloreto, estão aptas.

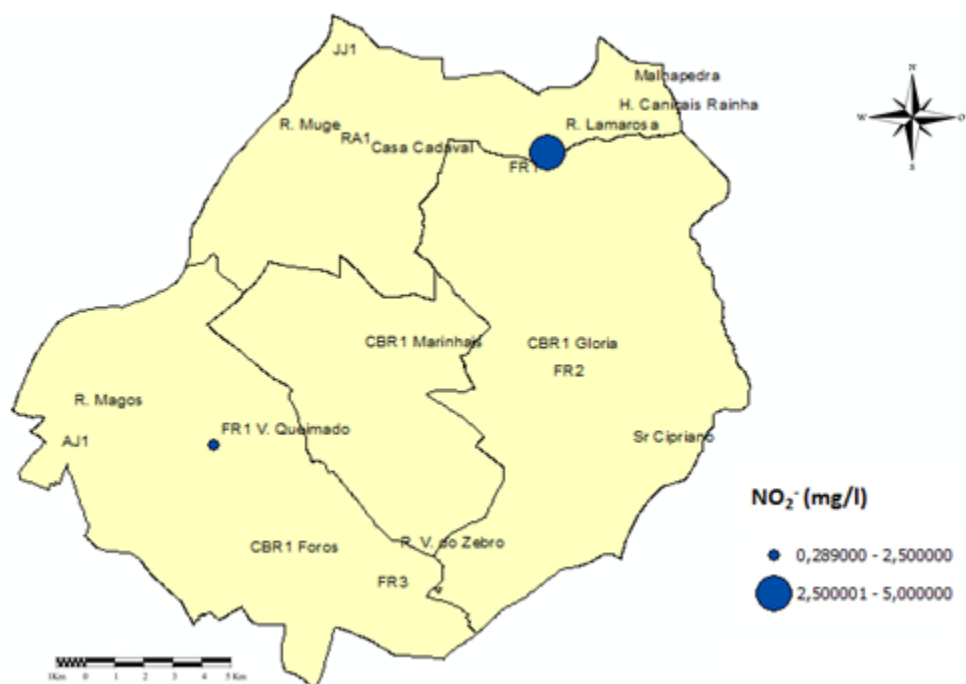


Figura. 34 Concentração do ião nitrato de acordo com a localização das amostras.

O ião nitrato apenas foi detectado em 2 amostras (Figura 34), sendo que uma apresenta valores abaixo de 0,5 mg/l e a outra com valores acima de 5 mg/l. A ribeira da Lamarosa é a que apresenta o valor mais elevado e o furo FR1 é a amostra que apresenta o valor mais baixo.

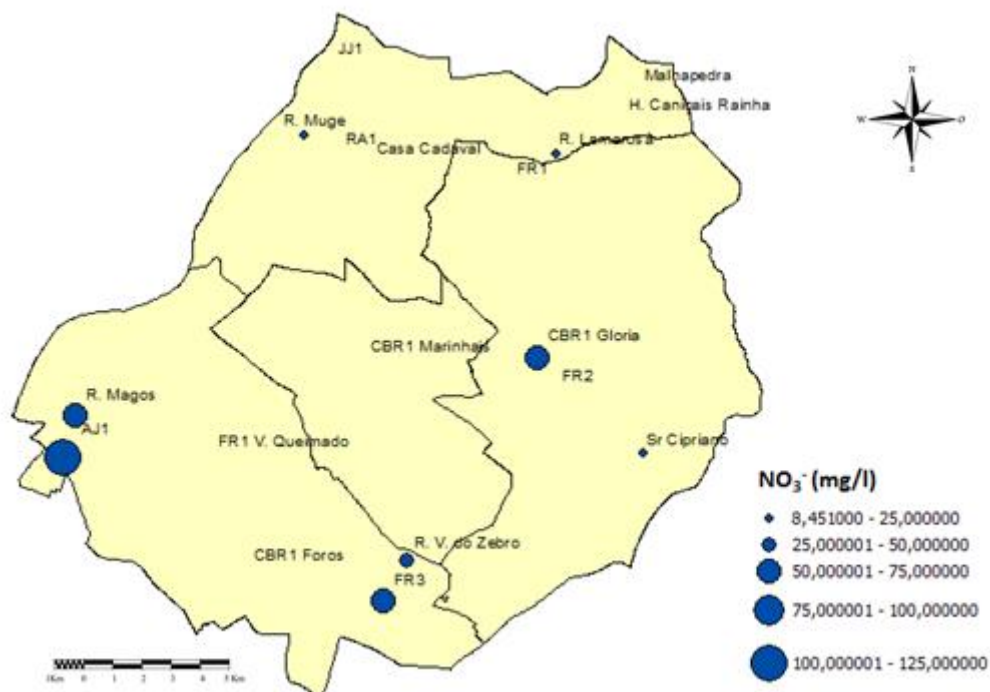


Figura. 35 Concentração do ião nitrato de acordo com a localização das amostras.

O ião nitrato foi detectado em 8 amostras (Figura 35). A água com maior valor (101,36 mg/l) é AJ1 e a de menor valor de nitrato é a ribeira de Muge com 8,45 mg/l.

No que diz respeito ao ião de nitrato e de nitrito, regra geral, os valores são reduzidos. No entanto, neste estudo verificou-se que existem pontos de água que, tendo por base os valores máximos admitidos nas águas para Consumo Humano, ficam fora do que é aceitável. No caso do ião nitrito (VMA = 0,5 mg/l) a amostra Ribeira da Lamarosa apresenta 4,6 mg/l, valor muito acima do VMA. Em relação ao ião nitrato, das 8 amostras onde foi detectado, 4 apresentam valores acima de 50 mg/l (VMA  $\text{NO}_3^-$  = 50 mg/l). São elas CBR1 Glória (54,2 mg/l), FR3 Várzea Fresca (62,3 mg/l), AJ1 Salvaterra (101,4 mg/l) e Ribeira de Magos (71,8 mg/l). Na maior parte dos casos, as concentrações referidas resultam de algum processo de contaminação.

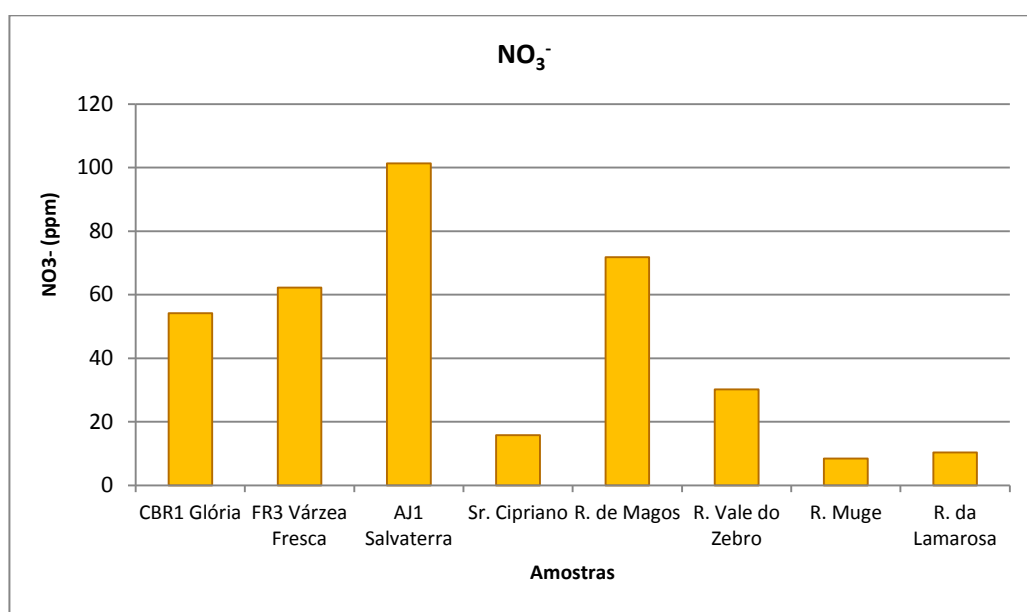


Figura. 36 Amostras com valores de nitrato.

Na Figura 36 verifica-se que as amostras Sr. Cipriano, Ribeira Vale do Zebro, Ribeira de Muge e Ribeira da Lamarosa apresentam valores de nitrato abaixo do valor máximo admitido (50 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ), relativamente ao limite definido pela lei portuguesa para águas de consumo humano. As restantes amostras contém concentrações de nitrato acima do limite definido anteriormente, sendo a mais preocupante o furo AJ1 Salvaterra com um valor de 101,3 mg/L  $\text{NO}_3^-$ .

### 8.1.9 Cátions

Nas análises das águas analisadas quantificaram-se as concentrações em cálcio, magnésio, sódio e potássio. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 21.



**Tabela 21 Valores dos cátions das amostras das águas analisadas**

AMOSTRA		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
1	JJ1	17,86	7,94	197,71	4,73
2	RA1	8,85	3,83	90,95	2,84
	FR1	7,97	7,16	37,83	3,89
4	CBR1 Glória	10,79	6,46	36,69	4,29
5	FR2	8,06	8,06	43,06	3,85
6	CBR1 Marinhais	5,23	5,62	42,63	4,04
7	FR3	9,22	6,38	34,47	4,25
8	CBR1 Foros	6,15	4,40	74,22	2,78
9	FR1	8,26	3,13	84,59	3,05
10	AJ1	17,03	6,76	53,10	4,45
11	SR.CIPRIANO	6,07	5,11	47,85	4,00
12	R. MAGOS	34,64	11,56	44,28	9,70
13	R. VALE DO ZEBRO	14,66	7,72	49,40	12,57
14	R. MUGE	24,55	4,65	34,41	5,93
15	R. LAMAROSA	14,47	7,63	26,30	8,71
16	MALHAPEDRA	4,59	3,28	20,23	3,71
17	HERDADE DOS CANIÇAIS DA RAINHA	2,13	2,48	23,33	3,31
18	CASA CADAVAL	6,37	5,87	70,61	4,45

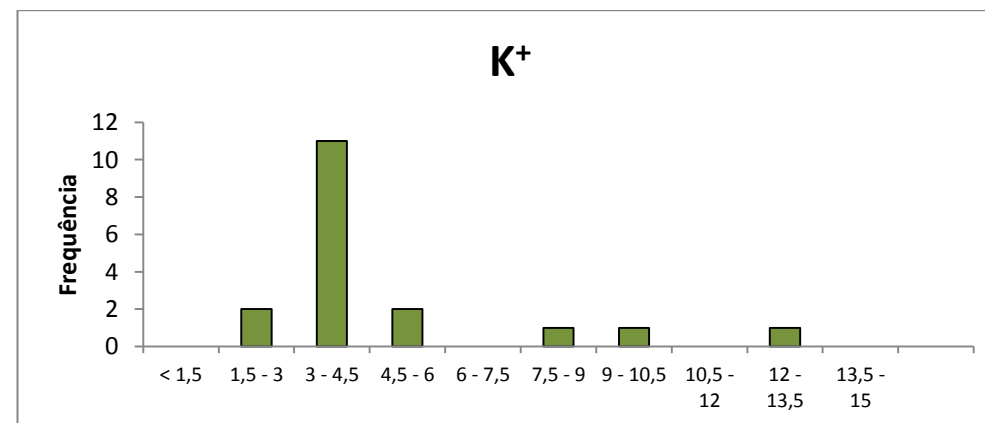
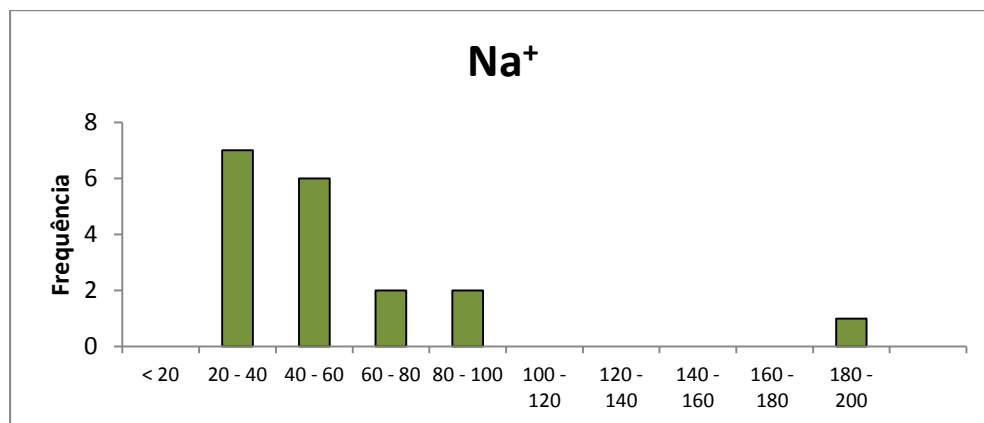
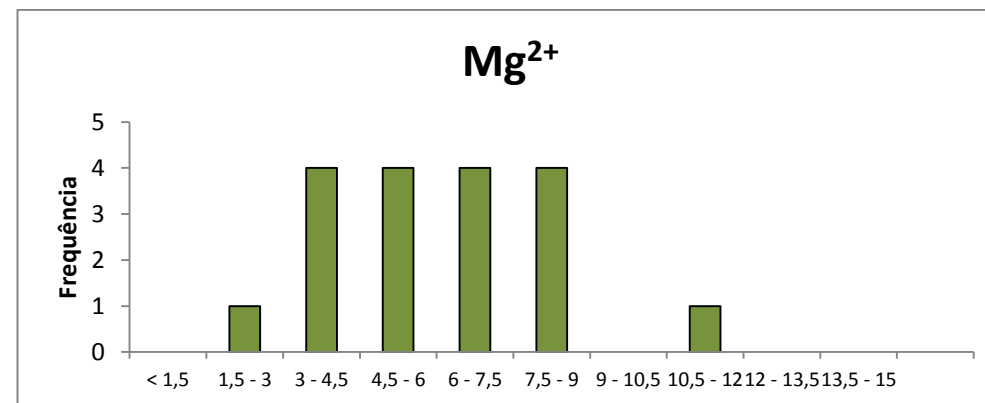
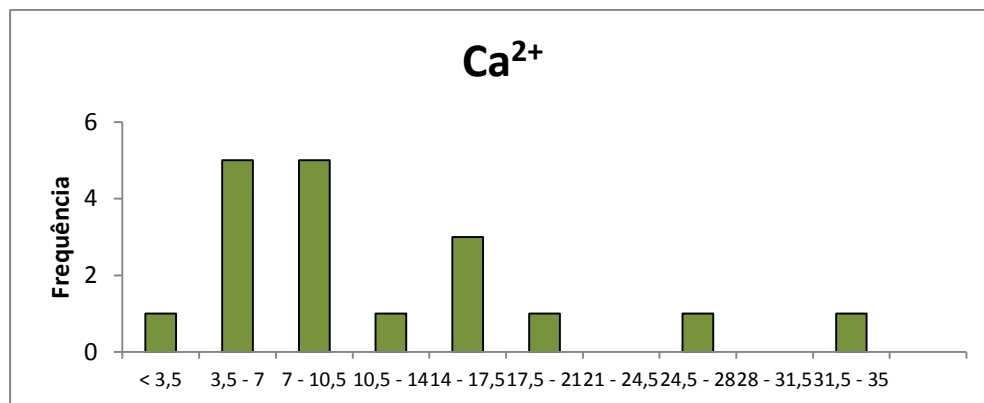


Figura. 37 Histogramas representativos das concentrações dos cátions das amostras.

Recorrendo aos histogramas apresentados na Figura 37 verificamos a frequência de cada catião analisado.

Nas águas estudadas verifica-se que o catião predominante é o sódio, seguido do cálcio, do magnésio e por fim do potássio.

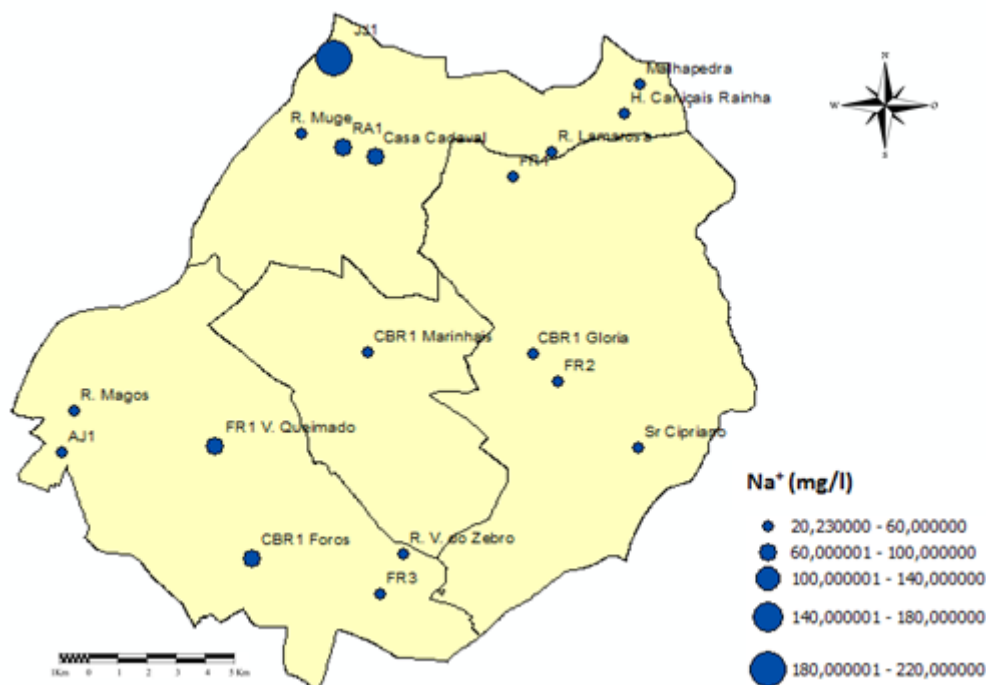


Figura. 38 Concentração do íon de sódio acordo com a localização das amostras.

O sódio poderá ter como origem a dissolução de feldspatos, feldspatóides e outros silicatos, dissolução de sedimentos de origem marinha, entre outros. As amostras apresentam valores médios de aproximadamente 43,7 mg/l Na<sup>+</sup>, cujo valor máximo corresponde à amostra JJ1 Sabugueiro com 197,7 mg/l Na<sup>+</sup> (Figura 38).

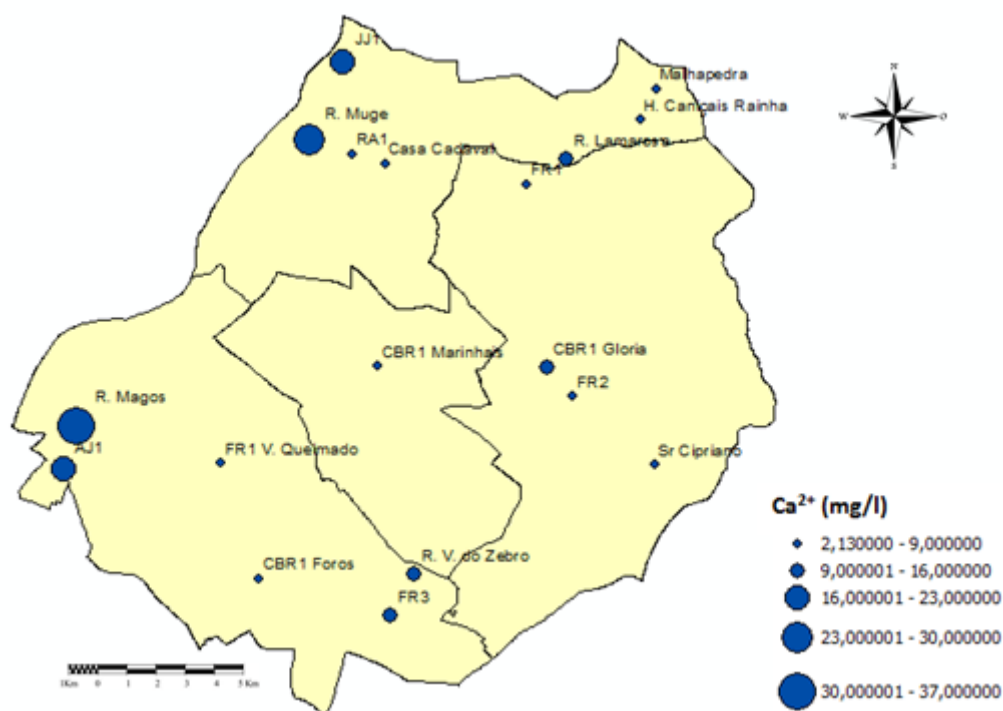


Figura. 39 Concentração do íon de cálcio de acordo com a localização das amostras.

O cálcio, resultante de dissolução de carbonatos, dolomias, gesso, feldspatos e outros silicatos cálcicos, apresenta valor médio de 8,55 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo o ponto com maior valor a Ribeira de Magos com 34,64 mg/l (Figura 39).

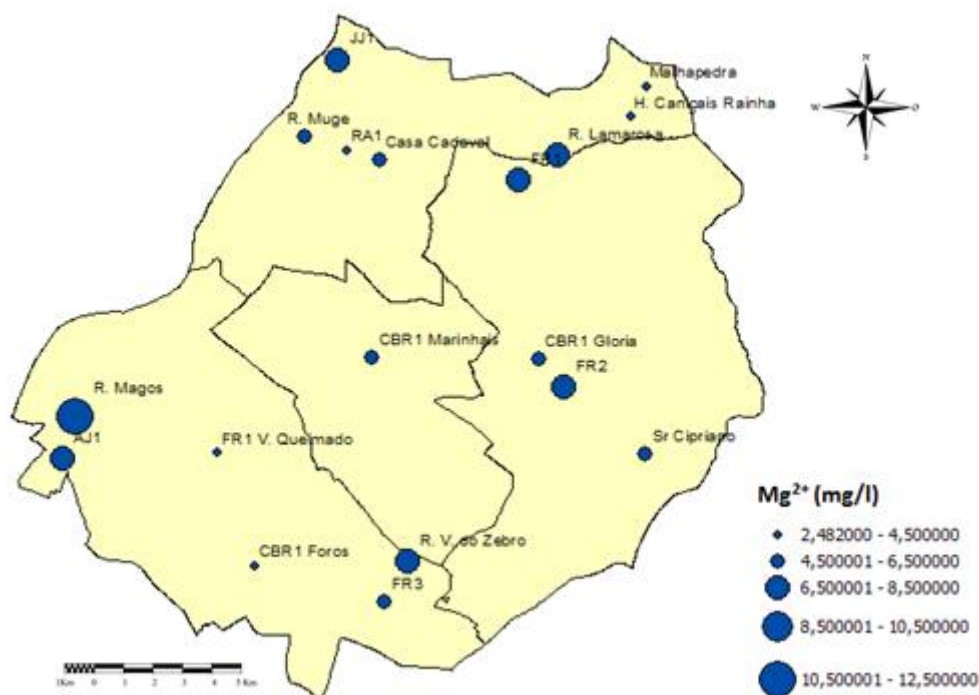


Figura. 40 Concentração do íon de magnésio acordo com a localização das amostras.

Quanto ao íon magnésio, este tem origem na dissolução de dolomias e calcários dolomíticos, dissolução de silicatos magnesianos e ferromagnesianos entre outros. O valor médio é de aproximadamente 6,12 mg/l  $Mg^{2+}$  e o valor mais elevado encontra-se novamente na Ribeira de Magos (11,6 mg/l). O valor mais baixo corresponde à Herdade dos Caniçais da Rainha, 2,482 mg/l (Figura 40).

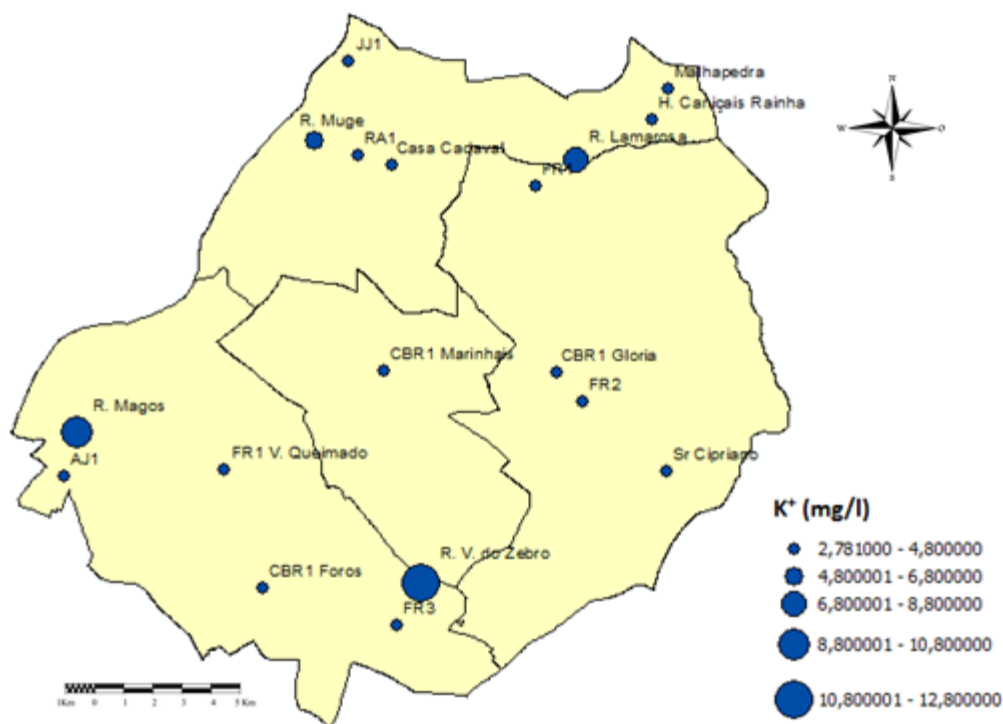


Figura. 41 Concentração do íon de potássio acordo com a localização das amostras.

O potássio, cuja origem principal é a dissolução de ortoses ou outros silicatos, tem valores médios de 4,15 mg/l e o ponto de água com valor mais elevado é a Ribeira Vale do Zebro com 12,6 mg/l  $K^{+}$  (Figura 41). Estes valores mais elevados, na maioria dos casos, resultam de fenómenos de contaminação local.

A Tabela 22 mostra a matriz de correlação de todos os parâmetros físico-químicos analisados para as amostras de água superficiais e subterrâneas consideradas neste trabalho.

As correlações que mais se evidenciam e como seria de esperar são:

- pH e Condutividade
- Dureza total e íon Cálcio
- Dureza total e íon Magnésio
- Bicarbonato e pH
- Bicarbonato e Condutividade elétrica.

Tabela 22 Matriz de correlação de todos os parâmetros químicos analisados.

	<i>pH</i>	<i>Ce</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>NO3</i>	<i>HCO3</i>	<i>CO2</i>	<i>DT</i>	<i>Alc.</i>
<i>pH</i>	1											
<i>Ce</i>	0,780469	1										
<i>K</i>	0,044912	0,129177	1									
<i>Ca</i>	0,214361	0,265168	0,620837	1								
<i>Mg</i>	0,096822	0,177592	0,632599	0,682364	1							
<i>Na</i>	0,36987	0,301169	-0,14516	0,128946	0,095974	1						
<i>Cl</i>	-0,20199	-0,03642	0,30031	0,401139	0,467485	0,624917	1					
<i>NO3</i>	0,254405	0,522644	-0,21261	0,205819	0,404134	0,481245	-0,0455	1				
<i>HCO3</i>	0,77706	0,730912	0,24983	0,174853	0,256038	0,2419	-0,07721	0,244222	1			
<i>CO2</i>	-0,72861	-0,45613	0,320939	-0,12842	0,170293	-0,22285	0,321101	0,105005	-0,29742	1		
<i>DT</i>	0,021895	0,149574	0,693357	0,811666	0,739225	-0,08464	0,296863	-0,12125	0,106494	0,047253	1	
<i>Alc.</i>	0,513974	0,356419	0,207153	0,412189	0,243691	-0,19334	-0,38096	-0,25485	0,365728	-0,60921	0,550984	1

## 8.2 Análise Isotópica

### 8.2.1 Isótopos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$

De modo a obter uma caracterização isotópica da área em estudo, em todas as amostras colhidas foram determinadas as razões  $^2\text{H}/^1\text{H}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .

Os resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  obtidos encontram-se expressos na Tabela 23.

Tabela 23 Resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das amostras recolhidas.

Amostra	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Tipo
JJ1	-5,2	-30,0	A.P
RA1	-5,4	-30,8	A.P
FR1	-5,0	-29,0	A.P
CBR1 Gloria	-5,2	-28,1	A.P
FR2	-5,0	-27,3	A.P
CBR1 Marinhais	-5,2	-29,4	A.P
FR3	-4,8	-29,6	A.P
CBR1 Foros	-4,9	-24,6	A.P
FR1 V. Queimado	-5,1	-28,9	A.P
AJ1	-4,9	-27,9	A.P
Sr Cipriano	-5,3	-30,6	Privado
R. Magos	-3,8	-21,9	Ribeira
R. V. do Zebro	-0,7	-7,7	Ribeira
R. Muge	-4,4	-21,9	Ribeira
R. Lamarosa	-4,6	-21,4	Ribeira
Malhapedra	-5,3	-29,9	Privado
H. Caniçais Rainha	-5,2	-28,7	Privado
Casa Cadaval	-5,4	-30,2	Privado

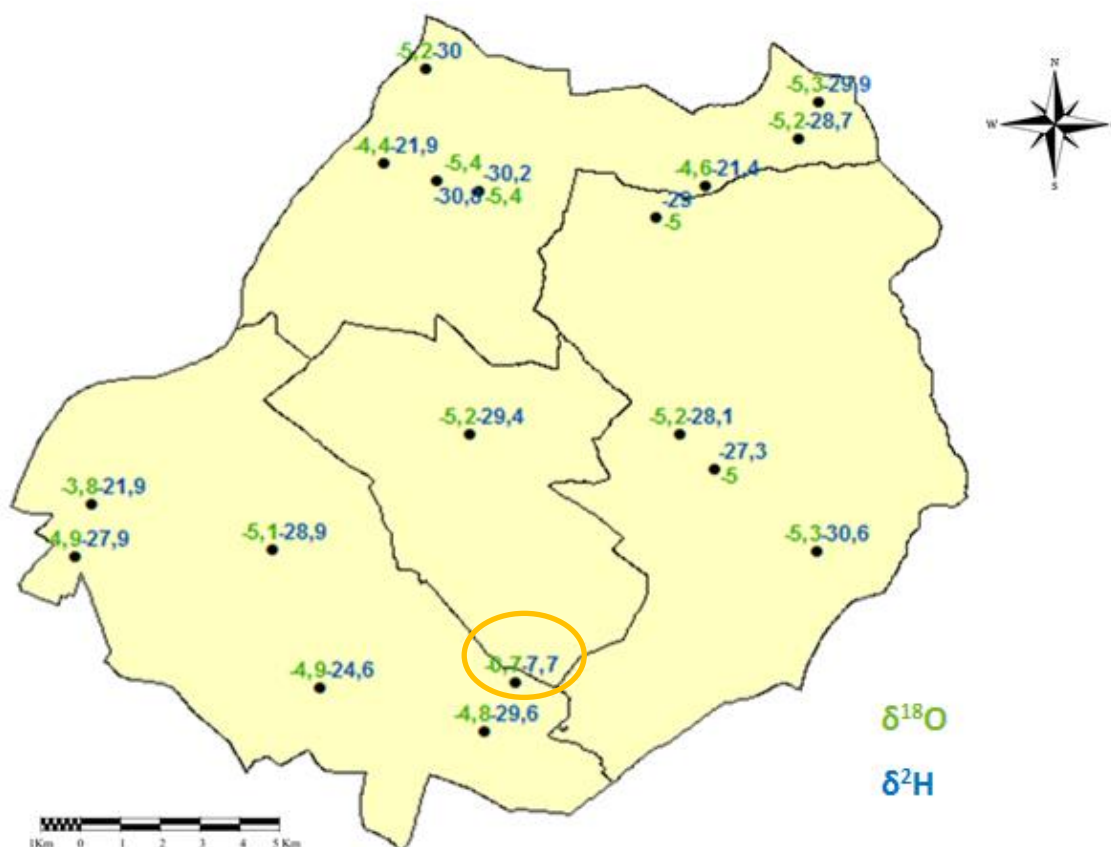


Figura. 42 Distribuição dos valores obtidos na análise de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das amostras de água analisadas, com destaque do ponto cujos valores isotópicos são mais positivos.

A Figura 43 mostra a distribuição espacial dos resultados obtidos para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  nos diferentes pontos de recolha das amostras de água analisadas.

As amostras recolhidas apresentam valores de  $\delta^2\text{H}$  que variam entre -30,8 e -7,7 ‰ e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -5,4 e -0,7 ‰, evidenciando uma variação de -23,1 e -4,7 ‰ nas razões de deutério e oxigénio, respectivamente (Figura 43).

Através da observação dos dois mapas anteriores, podemos observar que as quatro ribeiras (Ribera de Magos, Ribeira da Lamarosa, Ribeira de Muge e Ribeira de Vale do Zebro) apresentam valores mais positivos tanto de  $\delta^2\text{H}$  como de  $\delta^{18}\text{O}$ . Caso seja necessário para uma melhor compreensão dos pontos analisados, recorrer novamente à Figura 16.

Para uma melhor compreensão, cada ponto irá ser discutido individualmente e depois em conjunto.



### Ribeira do Vale do Zebro

Apresenta os valores mais positivos de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nomeadamente - 7,7 ‰ e - 0,7 ‰ . Situa-se a sul do concelho de Salvaterra. Apresenta uma altura de água reduzida, um caudal bastante fraco com água praticamente estagnada, vegetação densa nas margens e no próprio leito que torna o local algo pantanoso. Estas características associadas às altas temperaturas que se faziam sentir na campanha de amostragem (decorreu no início do Verão), deverão justificar os valores  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  mais elevados resultante de uma maior evaporação da água.

### Ribeira de Magos

Apresenta valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de - 21,9 ‰ e - 3,8 ‰, respectivamente. Situa-se a oeste do concelho estudado. Das quatro ribeiras analisadas, a ribeira de Magos é a que apresenta maior caudal. Esta linha de água é palco de diversas actividades desportivas como canoagem e pequenas embarcações de pesca. Por essa razão, é uma ribeira onde se verifica um certo cuidado na limpeza no que diz respeito às margens e ao próprio fundo, permitindo uma maior exposição solar. A seguir à ribeira do Vale do Zebro, a ribeira de Magos é a que apresenta maiores indícios de evaporação.

### Ribeira de Muge

Apresenta valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de - 21,9 ‰ e - 4,4 ‰, respectivamente. Encontra-se a noroeste do concelho, perto do limite administrativo de Salvaterra de Magos. É um afluente da ribeira de Magos e o local escolhido para a recolha foi próximo dessa divisão e como tal o caudal e a profundidade são consideráveis. Esta proximidade poderá justificar a semelhança dos valores obtidos, comparativamente aos da ribeira de Magos.

### Ribeira da Lamarosa

Apresenta valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de - 21,4 ‰ e - 4,6 ‰, respectivamente. Encontra-se a nordeste do concelho estudado e, à excepção da Ribeira de Magos, é a ribeira que mais actividade urbana tem em seu redor. Apresenta um caudal fraco mas evidente. O facto de não se encontrar numa área ampla e desocupada, pode justificar os valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  menos positivos de todas as ribeiras, ou seja, um índice de evaporação menor.

Os restantes pontos de água recolhidos correspondem a furos e como tal, a águas subterrâneas. Os valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  que apresentam são muito semelhantes, havendo uma variação de apenas 6 ‰ e 0,5 ‰ respectivamente. Esta semelhança pode sugerir

que os furos têm o mesmo nível de captação, ou seja, estará a ser captada a mesma água subterrânea.

### 8.2.2 Recta Meteórica

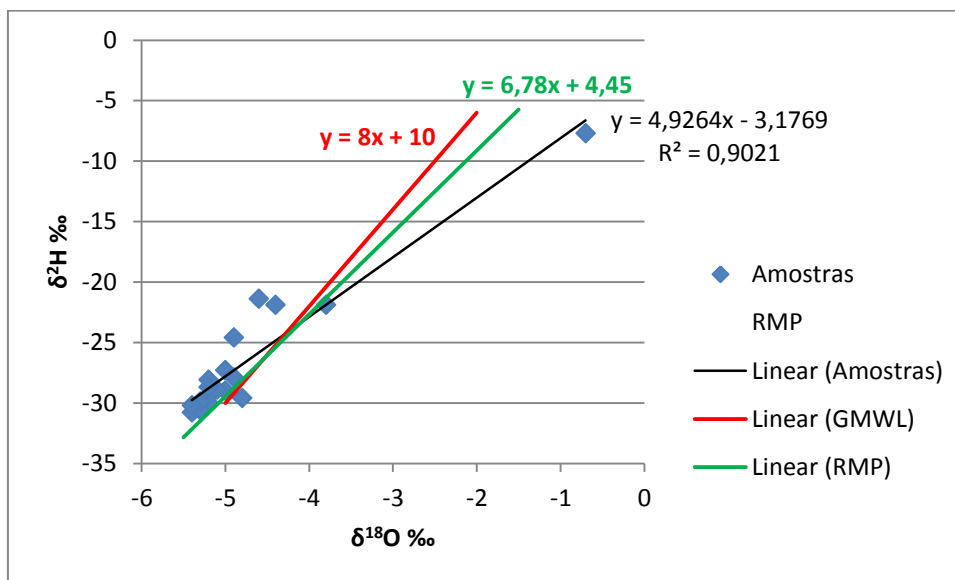
Traçou-se a Recta das águas de Salvaterra de Magos – RASM resultante das amostras analisadas nesta tese e comparou-se com a Recta Meteórica Global – GMWL (Eq. 8) e a Recta Meteórica de Portugal Continental – RMP (Eq. 9).

**Equação 8** Equação da Recta das Águas Meteóricas Global (GMWL).

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

**Equação 9** Recta Meteórica de Portugal Continental (RMP).

$$\delta^2\text{H} = 6,78 \delta^{18}\text{O} + 4,45$$



**Figura. 43** Traçado da recta das águas analisadas, Recta das Águas de Salvaterra de Magos (RASM), comparativamente com a GMWL e RMP.

$$\delta^2\text{H} = 4,93 \delta^{18}\text{O} - 3,18$$

A equação RASM, apresenta um maior declive relativamente à GMWL e à RMP (Figura 44), sendo que esse desvio ocorre no sentido do fraccionamento isotópico por evaporação sem equilíbrio (Figura. 9) que pode ser justificado pelas particularidades da região. O concelho de Salvaterra de Magos, é uma região que apresenta uma variação de declive baixa, sendo muito plana. Para além disso, é uma zona que é sujeita a elevadas temperaturas durante o Verão. Estes dois factores associados poderão estar na origem de uma evaporação fora das condições de equilíbrio.

Verifica-se no entanto que, o desvio observado é bastante influenciado pelo ponto (-0,7; -7,7). Tal como referido anteriormente, este ponto apresenta valores das razões isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  mais elevados, provavelmente resultado das suas características locais peculiares que anteriormente já foram descritos. Caso este ponto seja eliminado, verifica-se uma elevada concordância entre RMP e RASM, ficando praticamente paralelas entre si. Em resumo, verifica-se que existe indícios de evaporação elevada mas mantêm-se características similares entre as águas analisadas e os valores médios de Portugal Continental, sugerindo que a recarga do aquífero seja feita através por água meteórica.

### 8.2.3 Variação dos valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em função da altitude

O efeito da altitude para as águas superficiais pode ser igualmente utilizado para águas subterrâneas (MAZOR, 1991). À medida que a altitude aumenta, a composição isotópica das águas de precipitação evidencia-se por um empobrecimento progressivo em  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (CARREIRA, 2009). De uma forma mais objectiva, o efeito da altitude provoca um decréscimo de  $\delta^{18}\text{O}$  de -0,15 a -0,5 ‰, por cada 100 metros de aumento de altitude, e para  $\delta^2\text{H}$  esse decréscimo varia entre -1 e -4 ‰ (CLARK & FRITZ, 1997).

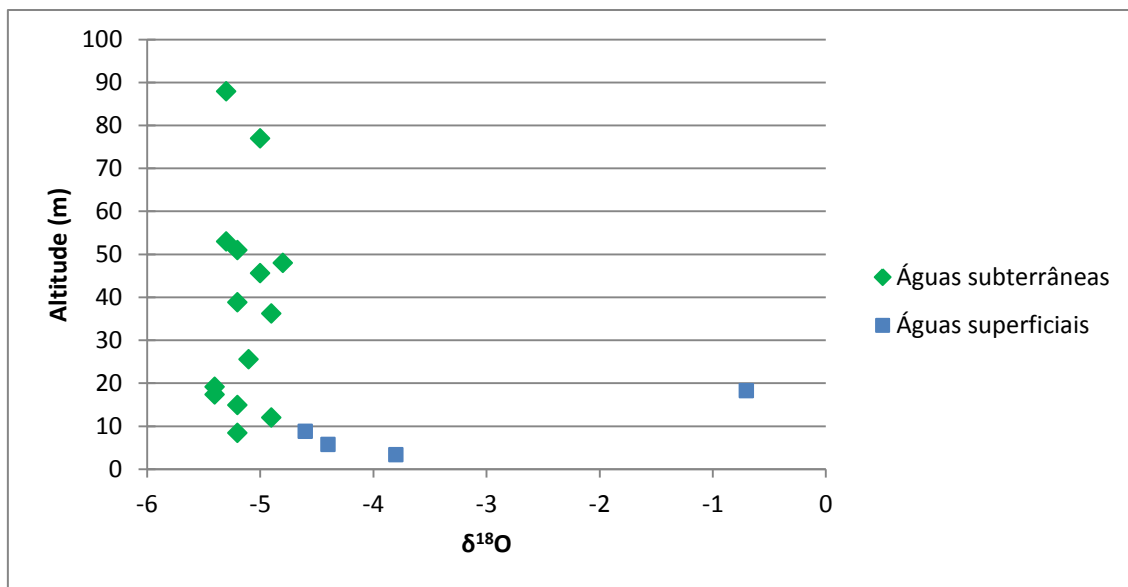


Figura. 44 Representação gráfica dos valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  das amostras de água analisadas, em função da altitude.

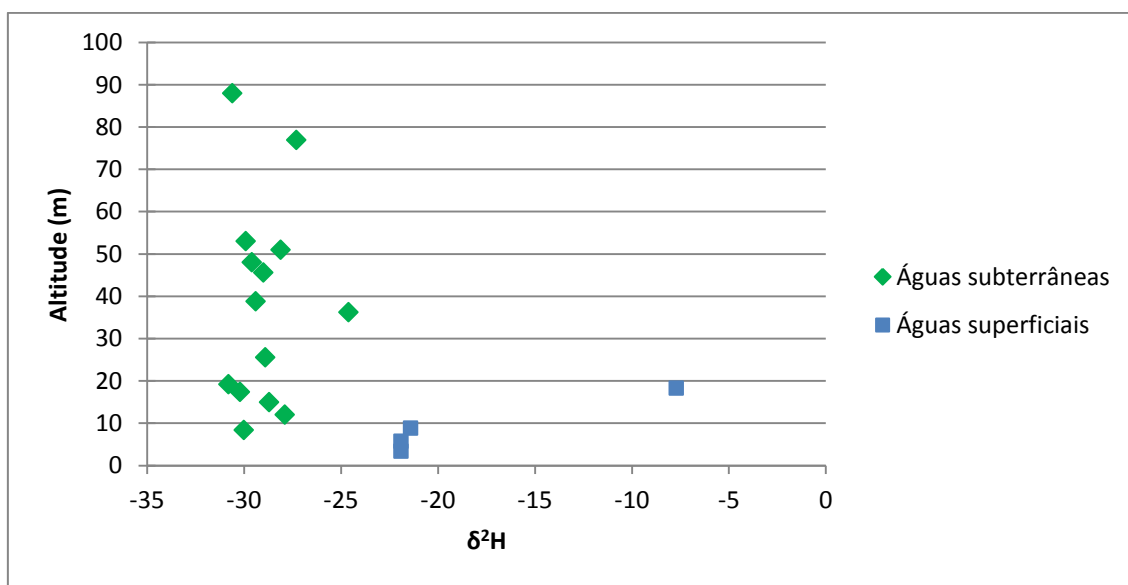


Figura. 45 Representação gráfica dos valores isotópicos de  $\delta^2\text{H}$  das amostras de água analisadas, em função da altitude.

A partir dos gráficos Altitude em função de  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 45) e Altitude em função de  $\delta^2\text{H}$  (Figura 46), é evidente a baixa correlação entre os parâmetros, tal como seria de esperar dado o relevo da zona sob estudo. Portanto não seria expectável detectar um “efeito de altitude”.

### 8.2.4 Isótopo $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da molécula de nitrato

A principal origem natural do azoto é a atmosfera ( $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ ). Existem porém outras fontes de azoto para meios hídricos como é o caso dos fertilizantes (0 a 3 ‰  $\delta^{15}\text{N}$ ) e a pecuária (+10 a + 25 ‰  $\delta^{15}\text{N}$ ). Tal como já foi referido anteriormente, a análise conjunta de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  fornece uma excelente separação da origem do nitrato, bastante útil na distinção de nitrato natural produzido no solo e nitrato proveniente dos fertilizantes.

Após a análise do nitrato em todas as amostras, verificou-se que 8 apresentavam concentrações significativas deste ião. No entanto, devido à precisão do método, apenas foram analisados os isótopos de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nas amostras cujo valor de  $\text{NO}_3^-$  era igual ou superior a 30 mg/L, e por isso apenas 5 amostras foram analisadas. Os resultados desta análise encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 Valores de  $\delta^{15}\text{N}$  do ião nitrato nas amostras com valor  $\text{NO}_3^- > 30 \text{ mg/L}$ .

Amostra	Tipo	$\text{NO}_3^-$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$
CBR1 Glória	A.P	54,18	7,50	8,49
FR3 Várzea Fresca	A.P	62,27	12,41	10,85
AJ1 Salvaterra	A.P	101,36	13,27	11,90
Rib. Magos	Ribeira	71,82	9,57	3,76
Rib. Vale do Zebro	Ribeira	30,15	5,18	1,99

Tal como já foi mencionado no ponto 5.8, a combinação de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  da molécula de nitrato permite determinar fontes de nitrato. Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidos encontram-se representados na Figura 47.

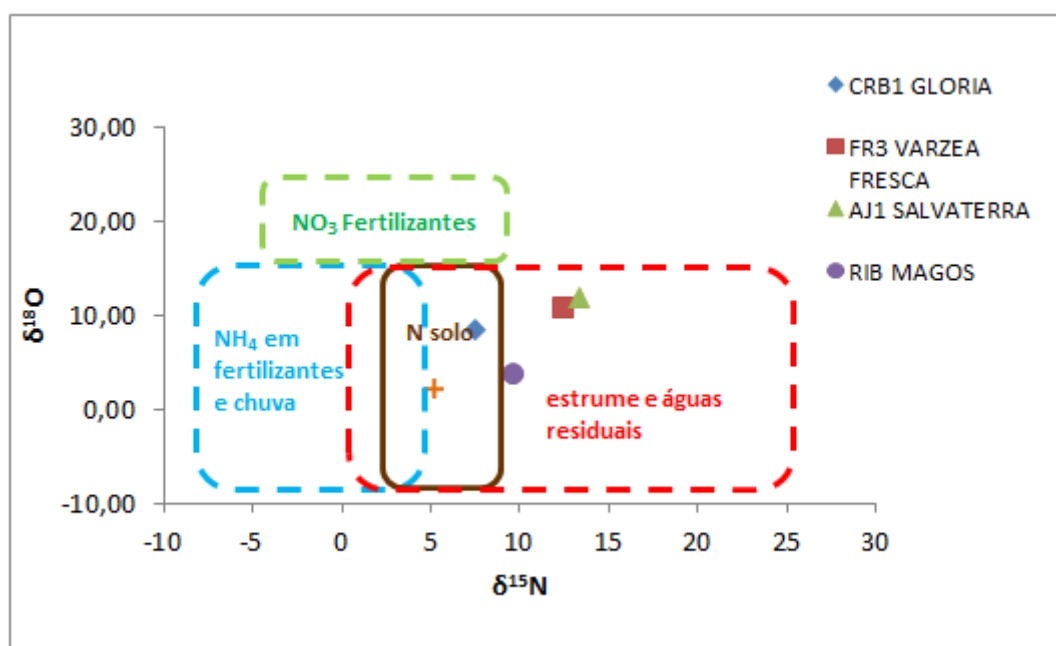


Figura. 46 Representação gráfica de  $\delta^{15}\text{N}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  do ião nitrato para as amostras de água colhidas.

A partir da representação dos dados isotópicos e comparando com os intervalos que correspondem a diferentes origens do nitrato (Kendall *et al.*, 1998), verifica-se que as amostras Ribeira de Magos, FR3 Várzea Fresca e AJ1 Salvaterra caem na zona que corresponde a contaminação de  $\text{NO}_3^-$  por estrume/águas residuais. Na verdade, esta zona está rodeada de actividades de pecuária e portanto bastante é provável. As amostras CBR1 Glória e Ribeira Vale do Zebro encontram-se numa zona de sobreposição de N solo com estrume/águas residuais e ainda com  $\text{NH}_4$  em fertilizantes e chuva. Para estas últimas não é possível diferenciar o tipo de contaminação, por nitrato, associada.

### 8.2.5 Boro

Tal como já foi referido, a abordagem multi-isotópica do  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{11}\text{B}$  pode dar informação mais inequívoca quanto às origens das fontes de contaminação por  $\text{NO}_3^-$ , como é o caso de contaminação por actividades resultantes da pecuária.

De um total de 18 amostras recolhidas ao longo do concelho de Salvaterra de Magos, em apenas oito (CBR1 Glória, FR3 Várzea Fresca, AJ1 Salvaterra, Sr. Cipriano, Ribeira de Magos, Ribeira Vale do Zebro, Ribeira de Muge e Ribeira da Lamarosa) foram detectados nitratos com concentrações que variam entre 8,45 e 101,36 mg/L. As amostras com o valor mais baixo e mais alto são, Ribeira de Muge e AJ1 Salvaterra,

respectivamente. Estas amostras foram posteriormente sujeitas à análise isotópica de  $\delta^{11}\text{B}$ . Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 49.

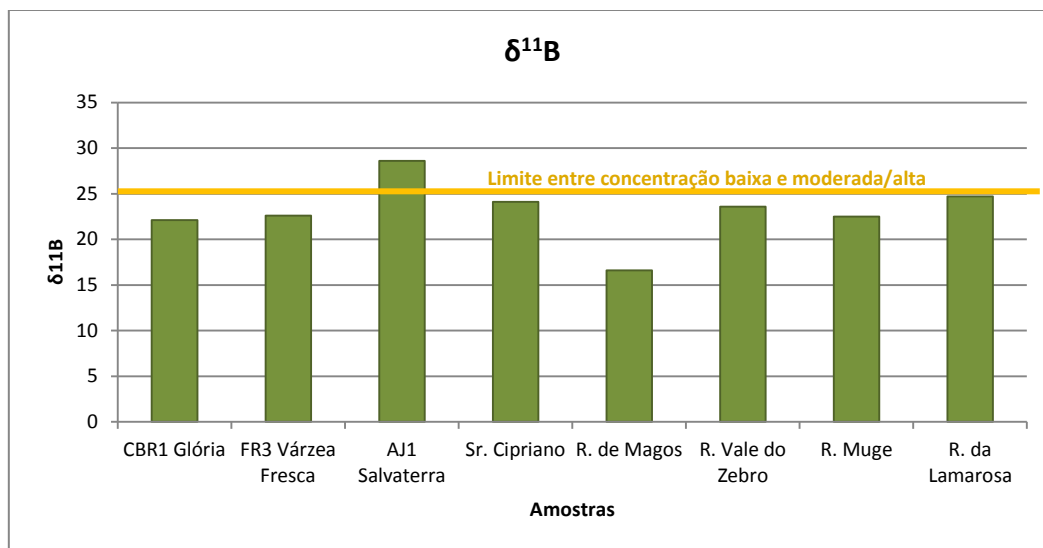


Figura. 47 Valores de  $\delta^{11}\text{B}$  das amostras.

Tal como podemos verificar através da análise da Figura 48 e 36, não existe qualquer correlação entre os valores de  $\text{NO}_3^-$  e  $\delta^{11}\text{B}$ , isto é, os valores mais elevados detectados na análise do nitrato não correspondem aos valores mais altos do isótopo de boro analisado.

Podemos ainda assumir que, com excepção da amostra recolhida na Ribeira de Magos, todas as amostras apresentam valores de  $\delta^{11}\text{B}$  acima de 20 ‰. A comparação dos valores obtidos com a classificação encontrada na literatura (Lawrence Livermore National Laboratory), Tabela 25, indica que a origem do nitrato em 7 amostras (todas as que se encontram abaixo do limite representado a amarelo) deverá estar associado a fertilizantes usados nas actividades agrícolas e apenas uma (AJ1 Salvaterra) corresponderá a estrume animal o que está de acordo com as actividades de pecuária em regime intensivo na zona.

Tabela 25 Fontes antropogénicas divulgadas por Lawrence Livermore National Laboratory

Origem do Boro	Típica concentração B	Mínimo $\delta^{11}\text{B}$	Máximo $\delta^{11}\text{B}$
Fertilizantes minerais	Tipicamente baixa	- 3 ‰	+ 25 ‰
Estrume animal	Moderada a alta	+ 6 ‰	+ 42 ‰
Águas residuais	Alta	- 8 ‰	+ 13 ‰

De acordo com o esquema da Figura 49 que pretende compilar os valores de  $\delta^{11}\text{B}$  de acordo com os excrementos de diversos animais e com a tabela que se segue (Tabela 26), existem intervalos que se sobrepõem, no entanto nessas situações será fundamental recorrer ao conhecimento/observação obtido em campo, bem como possíveis informações fornecidas pela autarquia em relação ao tipo de negócio agrícola e/ou pecuária desenvolvido no concelho. O cruzamento desse tipo de informação aliado aos valores obtidos através das análises efectuadas, permite excluir as hipóteses mais remotas e seguir com as ideias mais concretas.

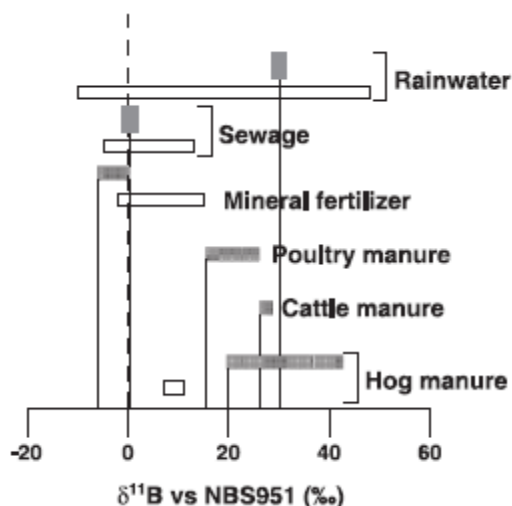


Figura. 48 Esquema proposto por D. Widory (2004) para a origem dos valores de  $\delta^{11}\text{B}$ .

Tabela 26 Compilação dos valores da Figura 51 para uma melhor compreensão dos intervalos.

Fonte	Valor de $\delta^{11}\text{B}$ (‰)
Água da chuva	- 10 a 49
Esgotos/água residuais	- 5 a 13
Fertilizantes minerais	- 2 a 15
Dejectos de cavalo	15 a 27
Dejetos de bovino	27 a 29
Dejetos de suíno	20 a 43

Apesar da água da chuva exibir uma vasta gama de valores, onde se enquadram os das amostras estudadas, esta origem será pouco provável. Sendo a área de estudo relativamente pequena a nível geográfico, a contribuição a nível de dados da água da chuva seria insignificante. Para além disso, a área em estudo, tal como foi referido na sua caracterização, destaca-se pelos vastos campos de cultivo e pela produção animal. Assim sendo, e eliminando a possibilidade do nitrato ser de origem meteórica, restam



apenas 3 outros intervalos possíveis: dejectos de cavalo, bovinos e suínos. Quaisquer uns dos animais envolvidos são comuns na região onde se procedeu à amostragem, tendo sido avistados com bastante frequência ao longo do trabalho de campo.

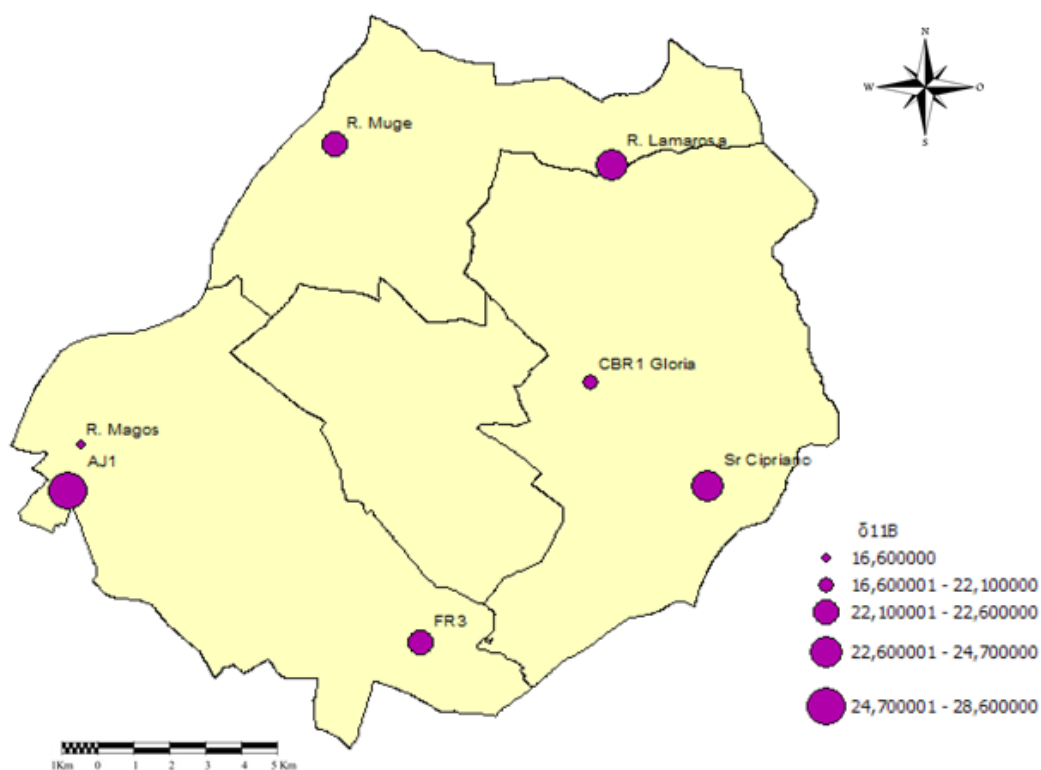


Figura. 49 Concentração do isótopo  $\delta^{11}\text{B}$  com a localização das amostras das águas analisadas.

### AJ1 e Ribeira de Magos

O ponto de água AJ1 é a amostra que apresenta maior valor de  $\delta^{11}\text{B}$  (28,6 ‰) e encontra-se numa das zonas do concelho de Salvaterra de Magos mais povoada. Trata-se de um furo que apesar de estar inactivo, pertence à rede de abastecimento público da entidade Águas do Ribatejo. Segundo um dos responsáveis dessa instituição que nos acompanhou em campo, trata-se de um ponto de água que apresenta com frequência valores químicos fora dos intervalos permitidos por lei, e daí se encontrar há bastante tempo desativado. Devido à sua proximidade com o local onde foi recolhido a amostra da Ribeira de Magos, será de todo importante referir a discrepância de valores encontrados numa zona tão próxima. Acontece que esses dois pontos correspondem a níveis de colheita díspares, um superficial e outro subterrâneo. O ponto AJ1 (colheita em profundidade) tal como já foi referido, apresenta o maior valor de  $\delta^{11}\text{B}$ , 28,6 ‰ e a Ribeira de Magos (colheita superficial) o valor mais baixo, 16,6 ‰.

O facto de existirem dois valores distintos numa área tão próxima, suporta a hipótese de existir contaminação em dois níveis distintos, um superficial e um subterrâneo.

Segundo a Tabela 26, parece claro a origem do valor mais alto (AJ1), corresponder a dejectos de cavalo. No entanto poderemos estar perante uma multi-origem, ou seja, para além da forte possibilidade de dejectos de cavalo, poderá também estar relacionado com dejectos de suínos e/ou bovinos. No entanto, no que diz respeito ao valor mais baixo (Ribeira de Magos), existem alguns pontos que deverão ser tidos em conta. O local da recolha na ribeira de Magos, foi escolhido devido ao fácil acesso pois trata-se de uma zona de desportos recreativos como canoagem, significa por isso que é uma zona com um caudal e uma corrente considerável. Para além disso, este ponto de recolha encontra-se em plena freguesia de Salvaterra de Magos, zona possivelmente mais habitada de todo o concelho e consequentemente, zona com menos área dedicada à agricultura e à pecuária, o que estaria de acordo com uma origem de nitrato em esgotos/águas residuais, e portanto valores mais próximos de um ambiente urbano.

#### Sr. Cipriano

O ponto de água nº 11 que corresponde ao furo particular do Sr. Cipriano é um furo que foi feito para apoiar o seu negócio de suinicultura, o qual tive o prazer de conhecer e perceber o seu funcionamento. Trata-se de um negócio de família mas já com uma área considerável que alberga mais de uma centena de porcos. Toda a limpeza que um local destes exige é feita recorrendo a uma mangueira ligada ao furo referido. Não existe no local qualquer sistema de recolha de dejectos nem nenhum método que evite que os mesmos não sejam depositados directamente no solo. Toda a instalação está construída directamente no solo sem qualquer base/chão. Não foi possível obter junto do proprietário a profundidade do furo mas considerando mais uma vez a natureza arenosa dos solos e a quantidade de dejectos que são diariamente despejados no solo, os valores de  $\delta^{11}\text{B}$  encontrados deverão estar directamente relacionados com a suinicultura do proprietário.

#### Ribeira de Muge

Este ponto de água, é mais um dos casos que após a sua projecção no esquema da Figura 50, sugere duas possíveis fontes de contaminação: cavalos e/ou suínos. Junto da zona onde foi realizada a colheita, encontra-se uma área bastante plana, com vegetação rasteira e com muito poucas habitações que à primeira vista sugerem ser apenas pequenas casas de arrumos. Não foram avistados animais de grande porte na proximidade do local mas tratando-se de uma ribeira, a contaminação poderá não ser localizada mas sim arrastada até à zona de recolha por meio da sua corrente ou por escorrência de água subterrâneas que convergem com a ribeira.

#### CBR1 Glória

Durante a recolha neste ponto de abastecimento, não foi detectado nada na sua proximidade que suportasse logo à partida o tipo de contaminação encontrada. O valor

de  $\delta^{11}\text{B}$  encontrado, 22,1 ‰, poderá mais uma vez significar duas origens possíveis, cavalos ou suínos. Não tendo sido mais uma vez, avistado qualquer dos animais referidos nas redondezas, recorreu-se ao relevo da região para suportar a hipótese mais viável.

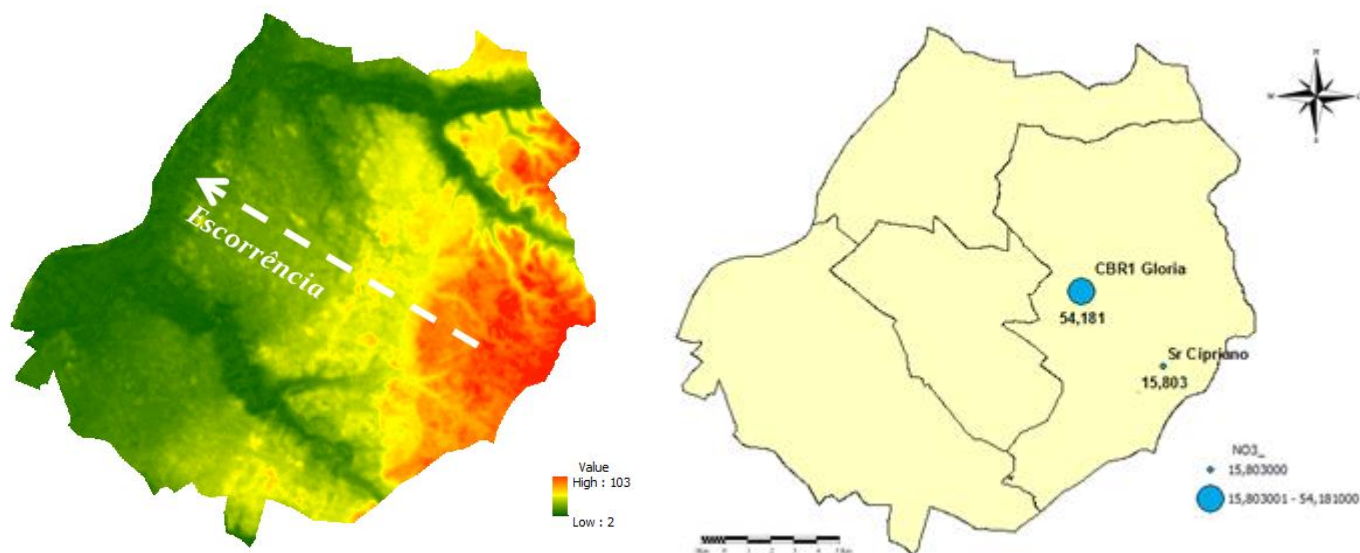


Figura. 50 Modelo da possível escurrência de águas subterrâneas e localização das amostras CBR1 Glória e Sr. Cipriano.

Recorrendo à Figura 51, verificamos que devido ao relevo da região, a escurrência de águas superficiais e subterrâneas, poderá ocorrer no sentido SE-NW. Ora, com base nessa escurrência, a montante do ponto CBR1 Glória existe o furo particular do Sr. Cipriano. O facto da campanha de recolha ter sido antecedida de um inverno bastante chuvoso, poderá suportar a hipótese da contaminação ter sido arrastada desde a indústria do Sr. Cipriano, ao longo de alguns quilómetros no sentido SE-NW, até ser detectada no ponto CBR1 Glória. Esta teoria poderá ainda justificar a detecção de um maior valor de nitrato em CBR1 Glória do que na fonte de contaminação, furo do Sr. Cipriano. A escurrência de água permite uma diluição no foco de contaminação e uma maior concentração a jusante, numa zona mais plana. Desta forma, a hipótese do valor de  $\delta^{11}\text{B}$  corresponder a uma suinicultura será mais sustentada.

### FR3

O ponto FR3, mais concretamente um furo, pertence à empresa pública Águas do Ribatejo e encontra-se situado na freguesia Foros de Salvaterra, mais especificamente em Várzea Fresca. Este furo apresenta um valor de  $\delta^{11}\text{B}$  de 22,6 ‰, que comparativamente com os restantes valores encontrados é considerado um dos mais baixos. No entanto, no que diz respeito à análise do ião nitrato, foi o terceiro maior

valor encontrado nas análises químicas realizadas, com 62,27 mg/L, valor que se encontra acima do VMA por lei que é de 50 mg/L. Contrariamente a outros pontos de água analisados, não foram identificados nas proximidades de FR3 quaisquer sinais de produção agrícola ou pecuária. A suposta ausência de indicadores superficiais juntamente com o facto de o valor de  $\delta^{11}\text{B}$  se estabelecer entre duas possíveis origens, dejectos de cavalos e/ou de suínos, dificulta a identificação da origem mais provável do nitrato encontrado. Podemos no entanto recorrer uma vez mais ao factor morfológico da região. O ponto FR3 encontra-se a jusante da zona mais alta do concelho de Salvaterra de Magos, onde podemos encontrar o furo particular do Sr. Cipriano (dono de uma suinicultura). A relativa proximidade aliada à escorrência de água nesse sentido, poderá apoiar a hipótese da contaminação em FR3 ser de origem suína, proveniente desta mesma produção particular. Podemos ainda referir que FR3 situa-se junto à barragem de Magos cuja linha de água é a Ribeira de Magos. Esta proximidade a uma linha de água, mesmo sendo superficial, poderá influenciar os valores encontrados em profundidade. Assim sendo, a contaminação encontrada poderá ter origem a nascente da ribeira e nesse caso seria importante uma análise mais detalhada ao longo de toda a ribeira.

### Ribeira da Lamarosa

Um dos pontos escolhidos a nordeste do concelho foi a Ribeira da Lamarosa, na qual foi detectado o valor 24,7 ‰ de  $\delta^{11}\text{B}$ .

Uma das informações de maior relevo que poderemos ter relativamente a este local de recolha é a existência a norte de duas explorações distintas: extracção de areia (Malhapedra) e produção agrícola (Herdade dos Caniçais da Rainha). Estas duas explorações permitiram a recolha de amostra de água dos seus furos particulares mas em nenhum deles foram detectados valores de nitrato. Apesar da proximidade destas duas empresas, a sua influência poderá ser nula visto que o valor de  $\delta^{11}\text{B}$  detectado corresponderá a produção animal, cavalos e/ou suínos.

Devido à baixa correlação existente com o valor de  $\delta^{11}\text{B}$  e as fontes de contaminação localizadas, este ponto necessitaria de uma avaliação mais detalhada da zona envolvente inclusive fora de Salvaterra de Magos, visto que a ribeira da Lamarosa encontra-se junto ao limite administrativo do concelho.

No entanto é fundamental referir que seria importantíssimo enriquecer este estudo com análises ao solo. Sendo a região em estudo uma área de forte actividade agrícola, o uso de adubos é recorrente, logo a existência de nitrato com origem em fertilizantes poderá ser também uma fonte bastante provável. Para além disso, as análises feitas referem-se a uma única campanha de amostragem, ou seja, não houve qualquer tipo de monitorização anual. Desta forma, todas as conclusões tiradas não serão garantidamente exclusivas, ou seja, a contaminação encontrada terá multi-origens.

## 9 Conclusões

A partir do trabalho aqui apresentado, poderá se retirar as seguintes conclusões:

- O pH das amostras medido *in situ* é predominantemente ácido (72% das amostras).
- Todas as amostras são classificadas como “hipotermiais” no parâmetro da temperatura.
- Como também seria de esperar, a condutividade elétrica medida nas amostras logo após o momento da recolha, revela que as águas equivalem às dos rios de água doce.
- No que diz respeito à dureza, as águas estudadas apresentam uma gama de valores que abrange águas brandas a ligeiramente duras.
- Os valores de alcalinidade estão todos acima do limite dos 20mg/L o que significa que todas as águas possuem boa capacidade em neutralizar ácidos;
- O valor médio de CO<sub>2</sub> livre é de 2,7 mg/l e verifica-se também uma certa acidez carbónica nas amostras.
- O bicarbonato medido em todas as amostras sugere que as águas subterrâneas serão bastante recentes e como tal ainda não adquiriram características inerentes ao seu meio envolvente. A mineralização encontrada nas amostras também não evidencia correlação com este ião.
- As fácies hidroquímicas revelam que todas as águas se classificam como cloretadas-sódicas.
- No que diz respeito à análise dos isótopos  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , verifica-se que as águas superficiais das 4 ribeiras analisadas apresentam os valores mais positivos. Este facto sugere que a mesmas estarão sujeitas a processos de evaporação. A linha de tendência RASM, quando comparada com RMP, sugere que essa evaporação seja feita fora dos parâmetros de equilíbrio. As amostras subterrâneas apresentam valores semelhantes. Não existe qualquer correlação com o efeito altitude.
- Dos 18 pontos de água analisados, foi possível detectar concentrações de nitrato em 8 amostras:
  - CBR1 Glória, 54,18 mg/L
  - FR3 Várzea Fresca, 62,27 mg/L
  - AJ1 Salvaterra, 101,36 mg/L
  - Sr. Cipriano, 15,80 mg/L
  - Ribeira de Magos, 71,82 mg/L
  - Ribeira Vale do Zebro, 30,15 mg/L
  - Ribeira de Muge, 8,45 mg/L
  - Ribeira da Lamarosa, 10,31 mg/L

- Das amostras contendo nitrato, 4 apresentam concentrações superiores a 50 mg/L (CBR1 Glória, FR3 Várzea Fresca, AJ1 Salvaterra e Ribeira de Magos) o que significa que estão acima do valor máximo admitido (também referenciado como valor paramétrico) pela legislação portuguesa que regula a qualidade da água para consumo humano.
- As amostras recolhidas apresentam valores de  $\delta^2\text{H}$  que variam entre -30,8 e -7,7 ‰ e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -5,4 e -0,7 ‰, apresentando uma variação de -23,1 e -4,7 ‰ nas razões de deutério e oxigénio, respectivamente.
- Na análise isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$ , o valor mais baixo corresponde à amostra Ribeira Vale do Zebro (5,18 ‰) e o mais alto a AJ1 Salvaterra (13,27 ‰). Relativamente ao  $\delta^{18}\text{O}$  do ião nitrato verificou-se que a Ribeira Vale do Zebro é o ponto cujo valor é mais baixo (1,99 ‰) e o valor mais alto foi detectado na amostra CBR1 Glória (11,90 ‰)
- A gama de valores de  $\delta^{11}\text{B}$  varia entre 16,6 e 28,6 ‰ e corresponde à Ribeira de Magos e AJ1 Salvaterra, respectivamente. Esta análise permitiu confirmar que o nitrato nas águas tinha proveniência animal. Esta conclusão chegou ainda a um nível de detalhe maior com a detecção da origem dos dejectos: cavalos, suínos e bovinos.
- As conclusões tiradas não deverão ser assumidas como exclusivas. A região em estudo apresenta forte actividade agrícola e o uso de fertilizantes é habitual. Logo, os dejectos de animais não deverá ser a única origem que contribui para a contaminação encontrada. A hipótese mais real será de facto uma contaminação com multi-origem.

Com os resultados disponíveis neste estudo ainda não foi possível identificar de forma inequívoca a(s) origem(s) das contaminações de nitrato nas águas. Seria necessário um estudo mais completo que envolvesse maior quantidade de amostras de água de forma a cobrir a área em estudo com uma malha de amostragem mais apertada, durante um ciclo hidrológico (um ano), análise dos solos, dos fertilizantes e dos estrumes dos animais da região. Um estudo mais aprofundado permitiria obter conclusões mais esclarecedoras.

A contaminação por nitratos das ribeiras e águas subterrâneas, pode constituir um grave problema no aquífero da região estudada. Os resultados deste estudo permitiram prever que a disseminação da contaminação por nitratos continuará, a menos que as práticas de gestão das actividades agrícolas e pecuárias, sejam drasticamente alteradas. Sugere-se por isso, que o estudo nesta região, e noutras com preocupações idênticas, continue por forma a melhorar a qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

## 10 Referências Bibliográficas

- AGOSTINHO, A.A. *et al.* (2002) *Efficiency of fish ladders for neotropical ichthyofauna*, River Research and Applications.
- AMUNDSON, R. *et al.* (2003) *Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen*.
- ARAVENA, R., EVANS, M. L., and CHERRY, J. A. (1993) *Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems*, Ground Water.
- ARAVENA, R., ROBERTSON, W.D. (1998) *Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume*, Ground Water 36.
- BARBOSA, B. (1995) – *Alostratigrafia e litostratigrafia das unidades continentais da bacia terciária do Baixo Tejo, Relações com o eustatismo e a tectónica*, Tese Doutorado, Universidade de Lisboa.
- BATTAGLIN, W. A. and GOOLSBY D. A. (2001) *Are Shifts in Herbicide Use Reflected in Concentration Changes in Midwestern Rivers*, Environmental Science and Technology.
- BOTTCHEER, J.O. *et al.* (1990) *Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer*, Journal of Hydrology.
- BROADBENT, R.C. (1980) *Numerical Modeling of the Effects of Artificial Recharge in Las Vegas Valley, Nevada*, University of Nevada, Reno.
- CABRAL J. (1995) – *Neotectónica em Portugal Continental. Memórias do Instituto Geológico e Mineiro*.
- CAMPBELL, D.H. *et al.* (2002) *Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources and patterns among sites with different land uses in the Mississippi Basin*, Can J. Fish. Aquat. Sci.
- CARREIRA, P., FERNANDES, P., NUNES, D., (2007) *Técnicas Isotópicas em hidrogeologia no Instituto Tecnológico e Nuclear – INT – casos de estudo*.
- CARREIRA, P.M.M. (1998) - *Paleoáguas de Aveiro*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro.
- CHANG, J.H. *et al.* (2002) *Structural basis for the NAD-dependent deacetylase mechanism*, J Biol Chem.

CLARK I., and FRITZ P. (1997), *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York.

COOK PG, and HERCZEG J. (2000) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Kluwer Academic Publishers, Boston.

CORNATIONI, M., (2010), *Análises Físico-químicas da água de abastecimento do Município de Colina – Sp*, faculdades integradas Fafibe, Cursos de Ciências Biológicas, Bebedouro – Brasil.

CRAIG, H., (1961) *Isotopic variations in meteoric waters*, Science, 133.

CURTIS, C.J. *et al.* (2004) *Nitrate leaching from moorland soils: can soil C/N ratios indicate N saturation?* *Water, Air and Soil Pollution*, Focus

CUSTODIO, E., LLAMAS, M.R. (1976;1983).- *Hidrología Subterránea*, Ediciones Omega, S.A. Barcelona.

DANSGAARD, W. (1964) *Stable isotopes in precipitation*, Tellus 16.

Diário da República, 1ª série – nº 164 – 27 de Agosto, *Decreto-Lei nº 306/2007*, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, p. 5747 – 5765

DOMENICO, P. A., and SCHWARTZ, F.W., (1990) *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley & Sons, New York.

DUQUE, J., ALMEIDA, C. (1998), *Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja*, 4º Congresso da Água.

FERNANDES, P., CARREIRA, P., SILVA, M. (2003), *Groundwater evolution traced by environmental isotopes,  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$ , Sado and Sines coastal aquifers*, IV Congresso Ibérico de Geoquímica, XIII Semana de Geoquímica, Coimbra.

FERNANDES, P., CARREIRA, P., NUNES, D., CONDESSO DE MELO, M.T., MARQUES DA SILVA, M. (2007) *Assessing the impacts of anthropogenic activities on groundwater quality using nitrogen isotopes – Aveiro Quaternary aquifer (Portugal)*, International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management.

FERNANDES, P., CARREIRA, P., SILVA, M. (2006) *Identification of Anthropogenic Features Through Application of Principal Component Analysis to Hydrochemical Data from the Sines Coastal Aquifer, SW Portugal*, Mathematical Geology, Vol. 38.

FERNANDES, P., SILVA, M. (1998) *Caracterização hidrogeológica do sistema da bacia do Sado*, Universidade de Lisboa, Centro de Geologia, Lisboa



FERREIRA, A., (2008) *Espectrometria de massa de razões isotópicas*, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Doutoramento em Química, Lisboa

FOGG, G.E., et al. (1998) *Geologically-based model of heterogeneous hydraulic conductivity in an alluvial setting*, Hydrogeology Journal.

FORSTER, M. et al, *Oxigénio-18, Deutério e Condutividade Eléctrica para caracterização da água subterranea no Vale do Gurguéia*, X Congresso Brasileiro de águas subterraneas.

FRIEDMAN, I., et al. (1964) *The Variation of the Deuterium Content of Natural Waters in the Hydrologic Cycle*, Reviews of Geophysics.

FRISCHKORN, H., SANTIAGO, M.F. e SERJO, A.N. (1990) *Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil*, Regional seminar for Latin America on the use of isotope techniques in hydrology, Cidade de México, OIEA.

GONÇALVES, M. (1993) *Contribuição para o estudo físico-químico e microbiológico da água para consumo humano do arquipélago dos Açores*, Universidade dos Açores, Departamento de Ciências Agrárias, Terra Chã.

GONÇALVES, M.A., MATEUS, A., OLIVEIRA, V. (2001) Geochemical anomaly separation by multifractal modelling, Journal of Geochemical exploration.

GONFIANTINI, R. et al. (1981) *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, IAEA Technical Report Series, Vienna

GONFIANTINI, R., ROCHE, M.-A., OLIVRY, J.-C., FONTES, J.-C., and ZUPPPI, G. M. (2001) *The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains*, Chem. Geol.

HAUK, R.D. et al. (1972) *Use of variations in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies: A questionable approach*, Science.

HERAS, R. (1976) *Hidrología y recursos hidráulicos*, Dirección General de Obras Hidráulicas, Centro de Estudios Hidrográficos, Madrid.

INGRAHAM, N.I. (1998) *Isotopic variations in precipitation*, Elsevier Science Publication, The Netherlands.

KENDALL, C. and MCDONNELL, J.J. (1998) *Resources on Isotopes, Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam.

KENDALL, C., (1998) *Tracing nitrogen sources and cycling in catchments*, Isotope Tracers in Catchment Hydrology, Elsevier, Amsterdam.

KENDALL, C., and ARAVENA, R., (2000) *Nitrate isotopes in groundwater systems*, Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, Kluwer Academic Publishers.

- KENDALL, C., MCDONNELL, J.J. (1998) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- KENDALL, C., SILVA, S.R. & KELLY, V.J. (2001) *Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States*, Hydrological Processes.
- KOHL, D.H., SHEARER, G. (1988) *D-<sup>15</sup>N method of estimating N<sub>2</sub> fixation, Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer-Verlag, New York,
- KRATZER, C.R. *et al.* (2004) *Sources and Transport of nutrients, Organic Carbon, and Chlorophyll-a in the San Joaquin River upstream of Vernalis, California*.
- KREITLER, C.W., JONES, D.C. (1975) *Natural Soil Nitrate: The Cause of the Nitrate Contamination of Ground Water in Runnels County, Texas*.
- LANGMUIR, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*.
- MAYER, P.W. *et al.* (2002) *Great Expectations – Actual Water Savings with the Latest High-Efficiency Residential Fixtures and Appliances*, Proceedings of the Water Sources Conference, Las Vegas.
- MAZOR, E. (1997) *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology: The applied Approach*, Marcel Dekker, New York.
- MILITÃO, C., (2004) *Estudo do Ciclo do Azoto, uma aplicação para o ensino* Departamento de Botânica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- MIRA, F.; CHAMBEL, A.; DUQUE, J. *Caracterização Hidroquímica das águas subterrâneas correspondentes à área da carta topográfica nº 509 de Ferreira do Alentejo*.
- MORAES, P., *Tratamento biológico e físico-químico de efluentes líquidos* (2008), Universidade Estadual de Campinas, Centro Superior de Educação Tecnológica, Campinas – Brasil.
- MOSER, H. and STICHLER, W. (1970) *Deuterium measurements on snow samples from the Alps*, Isotope Hydrology, IAEA, Vienna.
- OLIVEIRA, J., (2011) *Impacto das Alterações Climáticas na qualidade das águas subterrâneas de aquíferos carbonatados em Portugal*, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica e de Minas, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- PANNO, S.V., *et al.* (2006) *Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators*, Chemical Geology.

PARALTA, E., FRANCÊS, A., SARMENTO, P., *Caracterização hidrogeológica e avaliação da vulnerabilidade à poluição agrícola do aquífero Mio-Pliocénico da região de Canhestros (Alentejo)*, 6º Congresso da Água, Portugal.

PAYNE, T. L. (1983) *Behavior. In History, Status and Future Needs for Entomology Research in Southern Forests : Proceedings of the 10th anniversary of the East Texas Forest Entomology Seminar*, Texas Agricultural Experiment Station, Texas A&M University System, College Station, TX.

PETELET-GIRAUD, E., KLAVER, G., NEGREL, P. (2009) *Natural versus anthropogenic sources in the surface and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly*, Journal of Hydrology 369, Elsevier B.V.

RAMIREZ-MUNOZ, J. (1968) *Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic Absorption Flame photometry*, Elsevier, Amsterdam.

RASERA, M., (2010) *Determinação dos Fluxos de CO<sub>2</sub> e parâmetros físicos envolvidos neste processo em diferentes ambientes fluviais da Amazônia*, Universidade de São Paulo – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba – Brasil.

RIBEIRO, A., ANTUNES, M. T., FERREIRA, M. P., ROCHA, R. B., SOARES, A. F., ZBYSZEWSKI, G., ALMEIDA, F. M., CARVALHO, D. & MONTEIRO, J. H., (1979) *Introduction à la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.

ROCK, L. and MAYER, B. (2004) *Isotopic assessment of sources of surface water nitrate within the old-man River Basin*, Southern Alberta, Canada.

SANTIAGO, O. and CANADELL, E. (1984) *Theoretical analysis of kinetic isotope effects. Deuterium isotope effects in the reaction of methyl with methane*.

SEBILO, M. et al. (2006) *Assessing nitrification and denitrification in the Seine river and estuary using chemical and isotopic techniques*, Ecosystems.

SEILER, K.P. (2000) *Isotope Based Assessment of Groundwater Renewal in Water Scarce Regions*, IAEA, Vienna.

SHEARER, G. and KOHL, D.H. (1988) *Nitrogen isotopic fractionation and 18O exchange in relation to the mechanism of denitrification of nitrite, Pseudomonas stutzeri*, J. Biol. Chem.

SILVA, A., BEDMAR, A., (1980), *Utilização de isótopos ambientais na pesquisa de recursos hídricos subterrâneas no “Karst” da região do Jaíba, norte de Minas Gerais*, Anais do 1º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, Recife – Brasil

SILVA, G. et al, (2011) *Análise das águas dos poços de abastecimento público na bacia do rio Pirapó através dos diagramas de Piper e Stiff*, Revista Geografia (Londrina), v. 20, nº1, p. 115-128, Janeiro/Abril, Londres – Inglaterra.

SILVA, J., MARTINEZ, M., PIRES, C., ANDRADE, I., SILVA, G. (2012) *Avaliação da Condutividade Eléctrica e pH da solução do solo em uma área fertirrigada com água residuária de bovino-cultura de leite*, Edição especial, p. 250-263, Botucatu – Brasil.

SLAVIN, W., and SALVIN, S., (1968) *Recent Trends in Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*, Appl. Spectrosc.

Sorensen, S. (1909), *Enzymstudien II: Uber die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionen konzentration bei enzymatischen Prozessen*, Biochem Zeit.

SOUSA, E., (2001) *Noções sobre qualidade da água*, Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura – Secção de Hidráulica e dos recursos hídricos e ambientais, Licenciatura em Engenharia Civil, Lisboa

SPRAILL, T.B., SHOWERS, W.L. and HOWE, S.S. (2002) *Application of classification-tree methods to identify nitrate sources in ground water*, Journal of Environmental Quality.

STRUCKMEIER, W. (2007) *Strategies for the sustainable management of non-renewable ground water resources*, Federal institute for Geosciences and natural Resources (BGR), Hannover, Germany.

TUNDISI, J. G. (2003) *Água no século 21: enfrentando a escassez*, RIMA/IIIE.

VÁRIOS, *Boletim Climatológico Sazonal Inverno 2012-2013*, Instituto Português do Mar e da Atmosfera – divisão Clima e Alterações Climáticas, ISSN 2183-1084.

VÁRIOS, *Boletim Climatológico Sazonal Primavera 2013*, Instituto Português do Mar e da Atmosfera – divisão Clima e Alterações Climáticas, ISSN 2183-1084.

VÁRIOS, (1998) *Metodologia de avaliação do funcionamento de estações de tratamento de águas para abastecimento público*, Ministério do ambiente, instituto da água – Direcção de serviços dos recursos hídricos e Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Lisboa.

VASCONCELLOS, E., (2011) *Dinâmica da água e dos nutrientes no sistema de produção integrado gerado pela dessalinização da água de poço semiárido brasileiro*, Universidade de São paulo, escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba – Brasil.

WANKEL, S.D., KENDALL, C., FRANCIS, C.A., PAYTAN, A. (2006) *Nitrogen sources and cycling in the San Francisco Bay Estuary: A nitrate dual isotopic composition approach*, Limnology and Oceanography.

WASSENAAR, L.I., HENDRY, M.J., HARRINGTON, N. (2006) *Decadal geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices*, Environmental Science and Technology.

WIDORY, D. *et al.* (2004) *Nitrates in groundwater: an isotopic multi-tracer approach*, J. Contam. Hydrol.

WIDORY, D., (2012) *Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  triptych*, Isotopes in Environmental and Health Studies, Published online 30 Mar.

WOLTERINK, T.J. (1979) *Identifying Sources of Subsurface Nitrate Pollution with Stable Nitrogen isotopes*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington.

YSART G, MILLER P, *et al.* (1999) *Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK Total Diet Study*, Food Addit Contam.